Untersuchungen über das ambidente Verhalten von Salzen mit 2.4.6-Triaryl-Phenoxy-Kationen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

Vorgelegt von
Heinz Thomas
aus Kassel

Marburg/Lahn 1968

E. Symon · Offset-Druck · 355 Marburg/L. · Friedrichsstr. 3

Untersuchungen über das ambidente Verhalten von Salzen mit 2.4.6-Triaryl-Phenoxy-Kationen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

Vorgelegt von
Heinz Thomas
aus Kassel

Marburg/Lahn 1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als
Dissertation angenommen am: 28.10.68

Tag der mündlichen Prüfung am: 16.11.68

Berichterstatter : Professor Dr. K. Dimroth
Mitberichterstatter : Professor Dr. H. Böhme

Meinen Eltern in Dankbarkeit

gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534905_0046

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

A. THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung 1

II. Darstellung der Salze der 2.4.6-Triaryl-phenoxy-carbonium-ionen 4

III. Chemisches Verhalten der Salze der 2.4.6-Triaryl-phenoxy-carbonium-ionen 11

1. Alkylierungsversuch des 2.6-Dimethyl-γ-pyrons 11

2. Alkylierung und Protonierung des 2.6-Diphenyl-diphenochinons 13

3. Umsetzung mit Reduktionsmitteln 17

a) mit metallorganischen Verbindungen 20

b) mit Hydrochinon 25

c) mit Hydriddonatoren 26

4. Umsetzung mit nucleophilen Reaktionspartnern 34

a) Addition in die para-Stellung 39

b) Addition in die ortho-Stellung 44

c) Umsetzung mit Silbercyanid 47

d) Umsetzung mit Phosphorverbindungen 53

α) Reaktionen mit Dialkylphosphiten 53

β) Reaktionen mit Phosphorigsäuretriäthyl-ester 54

γ) Reaktion der Phenoxy-carbonium-Salze mit Triphenylphosphin 56

IV. Zusammenfassung 66

Seite

B. EXPERIMENTELLER TEIL

(1) Disproportionierung von 2.4.6-Triphenyl-phenol 68

(2) 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-hexachloroantimonat 68

(3) 1-Oxo-2.6-bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-2.5-cyclohexadienylium-hexachloroantimonat 69

(4) Alkylierungsversuch des 2.6-Dimethyl-γ-pyrons durch 1-Oxo-2.6-diphenyl-4-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat 69

(5) Ätherspaltung von 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenol mit Bortribromid 71

(6) Darstellung des 2.6-Diphenyl-diphenochinons 72

(7) 2.6-Diphenyl-4-(4-hydroxy-phenyl)-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) 72

(8) Dimethoxy-carbonium-hexachloroantimonat des Orthokohlensäuremethylesters 73

(9) Umsetzung von 2.6-Diphenyl-diphenochinon mit dem Dimethoxy-carbonium-hexachloroantimonat des Orthokohlensäuremethylesters 73

(10) Umsetzung von 1-Oxo-2.6-diphenyl-4-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Methylmagnesiumjodid 74

(11) Umsetzung von 1-Oxo-2.6-bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Methylmagnesiumjodid 75

Seite

(12) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Methylmagnesiumjodid 75

(13) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Phenylmagnesiumbromid 75

(14) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit n-Butyl-Lithium 76

(15) Umsetzung des 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenoxyls mit n-Butyl-Lithium 77

(16)a Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Hydrochinon 78

(16)b Umsetzung von 1-Oxo-2.6-bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Hydrochinon 79

(17) Umsetzung von 1-Oxo-2.6-bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Lithiumaluminiumhydrid 79

(18) Reaktion von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Cycloheptatrien 80

(19) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit 2-Methyl-2-methoxy-1.3-dioxolan 80

Seite

(20) Umsetzung von 1-Oxo-2.6-bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit 2-Methyl-2-methoxy-1.3-dioxolan 81

(21) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit 1.3-Dioxolan 81

(22) Reaktion von 1-Oxo-2.6-bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit 2n Kalilauge 82

(23) Reaktion von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit 2n Kalilauge 82

(24) Reaktion von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Natriummethylat/Methanol 83

(25) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) 84

(26) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Natriumäthylat 84

(27) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-4-äthoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) 85

(28) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Allylalkohol 86

Seite

(29) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-4-allyloxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) 87

(30) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-2-acetoxy-cyclohexadien-(3.5)-on-(1) 87

(31) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Natriumacetat 88

(32) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Kaliumcyanid 89

(33) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-chlorid mit Silbercyanid 89

(34) Umsetzung des instabilen 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-4-chlor-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) 90

(35) 2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-(4-chlor-phenyl)-phenol 90

(36) 2.6-Diphenyl-4-(4-methoxy-phenyl)-3-cyano-phenol 91

(37) 2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-3-cyano-phenol 92

(38) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-3-cyano-phenol 92

(39) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Natrium-di-n-butylphosphit 93

Seite

(40) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Triäthylphosphit 93

(41) Reaktion von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Triphenylphosphin 94

(42) Spaltung von 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenyl-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborat mit Natriumborhydrid 95

(43) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenyl-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborat 96

(44) Spaltung von 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenyl-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborat mit Acetanhydrid 96

(45) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenolacetat 97

(46) Spaltung von 2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-phenyl-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborat mit Natriumborhydrid 98

(47) Spaltung von 2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-phenyl-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborat mit Acetanhydrid 99

(48) 2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-phenolacetat 100

(49) Spaltung von 2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-phenyl-phosphonium-tetrafluoroborat mit Wasser 100

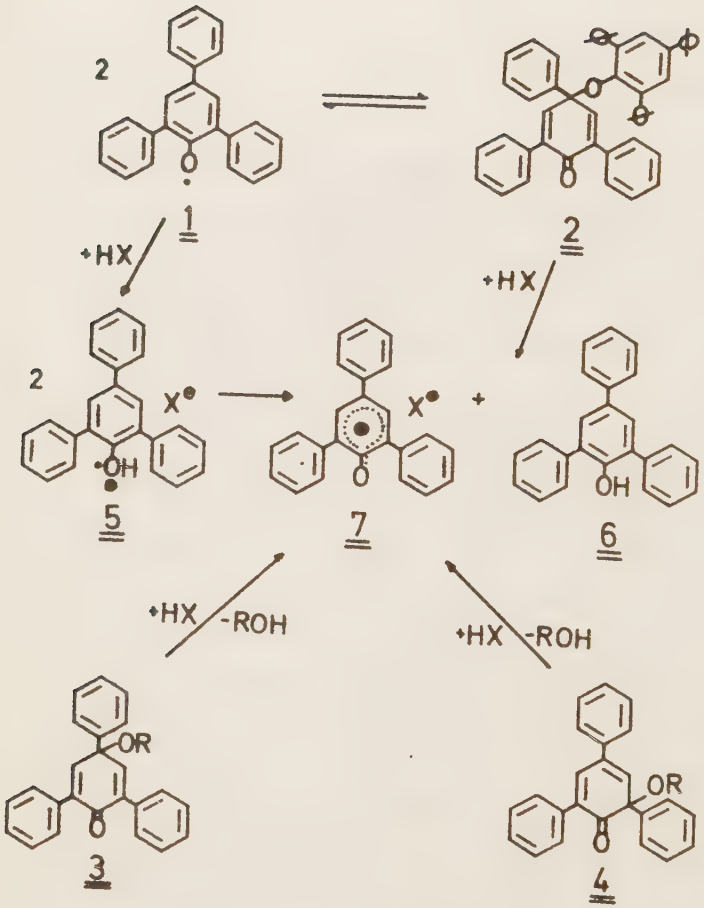
Hinweise

In der vorliegenden Arbeit sind die Formeln durchlaufend mit unterstrichenen arabischen Zahlen bezeichnet. Die hochgestellten arabischen Ziffern beziehen sich auf die Literaturangaben am Ende der Arbeit, innerhalb der Zeilen in Klammern gestellte Zahlen geben die betreffende Versuchsnummer im EXPERIMENTELLEN TEIL an. In den Formelbildern ist ein unsubstituierter Phenylkern mit einem quer durchgestrichenen Kreis gekennzeichnet.
Die C-H-Verbrennungsanalysen wurden als Mikroanalysen bei Dr.Ing. A.Schoeller, Kronach/Obfr., Dr. O.Pfund, Göttingen sowie im Pharmazeutisch-chemischen Institut und im Institut für Organische Chemie der Universität Marburg ausgeführt. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Heizmikroskop der Firma Reichert bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem INFRACORD von PERKIN ELMER (Kochsalz-Prismen) und mit dem BECKMANN-IR-8 aufgenommen. Zur Aufnahme der UV-Absorptionsspektren diente das BECKMANN DK-2-Gerät. Die NMR-Messungen wurden an dem VARIAN 60 vorgenommen.

A THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung

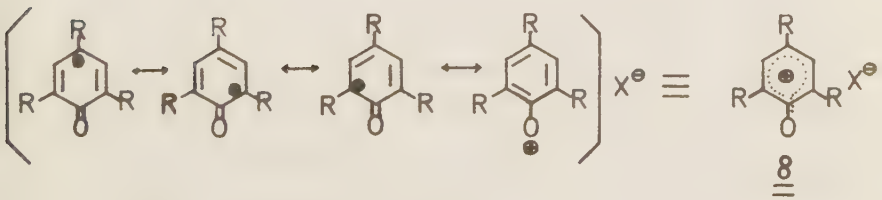
K.Dimroth,F.Kalk und G.Neubauer fanden 1957[1], dass sich die rote Lösung des 2.4.6-Triphenylphenoxyls in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff durch Zusatz starker komplexer Säuren, wie 70 %-iger Perchlorsäure, tiefblau färbt. Die blaue Farbe geht in die Perchlorsäureschicht, ist aber dort nur kurze Zeit haltbar und geht schon nach einigen Minuten in ein schmutziges Gelbbraun über. Die blaue Farbe schrieb man zunächst dem protonierten Radikalion 5[1] zu. Gestützt wird diese Annahme durch Beobachtungen von E.J.Land, G.Porter und E.Strachan, die ein solches protoniertes Radikalion durch Blitzlicht-Photolyse von 2.4.6-Triphenylphenol glaubten nachgewiesen zu haben[2]. Doch fand K.Worschech[3], dass die Blaufärbung auch auftritt, wenn man von den fast farblosen Lösungen von Chinoläthern oder Chinolestern (R=OCH_3 bzw. $OCOCH_3$) 3 bzw. 4 ausgeht und diese mit starken komplexen Säuren behandelt. Dies deutete darauf hin, dass der Träger der tiefblauen Farbe das 2.4.6-Triphenyl-phenoxy-Kation 7 ist. K.H.Müller[4] gelang es, tiefblaue Kristalle zu erhalten, indem er zu einer Lösung von 4-Acetoxy-2.4.6-triphenyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) (3,R=$OCOCH_3$) in Äthylchlorid bei -60° unter Stickstoff wasserfreie Tetrafluoroborsäure in Äther zutropfte. Die Kristalle waren jedoch sehr empfindlich und wurden rasch bei



Zimmertemperatur zersetzt, sodass sie nicht analysiert und weiter untersucht werden konnten. Danach wird bei der Bildung der blauen Salze die Stufe 5 nicht durchlaufen. Vielmehr wird in dem sich schnell einstellendem Gleichgewicht des Radikals 1 mit dem Chinolphenoläther 2[5] dieser, in

ganz ähnlicher Weise wie Chinoläther der Formel 3 und 4, durch Protonen gespalten, wobei neben dem Salz des Phenoxy-Kations 7 ein Äquivalent 2.4.6-Triphenyl-phenol 6 entsteht. Bei schnellem Arbeiten lässt sich etwa die zu erwartende Menge an 2.4.6-Triphenyl-phenol 6 isolieren (1). Die Spaltung durch Säuren entspricht einer Disproportionierung von zwei Mol Radikal 1 in je ein Mol des Salzes des Phenoxy-Kations 7 und Phenol 6.

W.Umbach[6),7)] gelang es, durch Einführen von Methoxylgruppen in die para-Stellungen der Phenylsubstituenten, stabile, kristallisierte Tetrafluoroborate der Phenoxy-Kationen zu erhalten. Mit Nucleophilen tritt unter Entfärbung eine rasche Reaktion ein. Die Phenoxy-Kationen können theoretisch mindestens an vier verschiedenen Stellen angegriffen werden: An C-Atom 4, den C-Atomen 2 bzw. 6 und am O-Atom. Hinzu kommen allenfalls noch die C-Atome 4',2' und 6' in den drei peripheren Ringen. Ausserdem kann auch eine



8

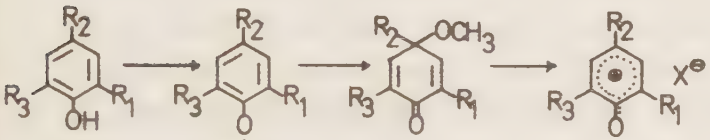
R=substituierte Phenylreste

Redoxreaktion ablaufen, bei der unter Oxydation des Nucleophils eine Reduktion des Phenoxy-Kations über das Radikal zum Phenol eintritt.
In der vorliegenden Arbeit sollte das ambidente Verhalten der Phenoxy-Kationen untersucht werden und überprüft werden, wie weit die Formulierung 8 gerechtfertigt ist.

II. Darstellung der 2.4.6-Triaryl-phenoxy-carboniumionen

Die Salze der Phenoxy-Kationen können aus den entsprechenden Chinolderivaten durch Behandeln mit starken komplexen Säuren oder durch Disproportionierung der Phenoxy-Radikale im sauren Medium dargestellt werden. Ich habe in Analogie zu den Arbeiten von W.Umbach[6] die Chinolmethyläther 11a-c verwendet. Diese werden aus den Methoxyphenyl-phenolen 9a-c erhalten, die ihrerseits aus den entsprechenden Pyryliumsalzen durch Nitromethankondensation[8], Reduzieren der Nitrobenzolderivate zu den Anilinen, Diazotieren und Verkochen dargestellt werden.
Die Phenole 9a-c werden in einem Benzol/Methanol-Gemisch gelöst und mit aktivem Bleidioxyd oder aktivem Mangandioxyd zu den tieffarbigen Phenoxy-Radikalen 10a-c oxydiert. Durch Zusatz von 70 %-iger Perchlorsäure disproportionieren die Radikale zu den Chinolmethyläthern 11a-c und den Phenolen 9a-c, wobei mit einem Überschuss des Oxydationsmittels schliesslich das gesamte eingesetzte Phenol in den Chinoläther überführt wird. Durch Zusatz einer de-

finierten Säuremenge kann man die Reaktionszeit, die sonst mehrere Stunden bis Wochen[6),9)] betrug, auf einige Minuten reduzieren.



9a-c 10a-c 11a-c 12a-c

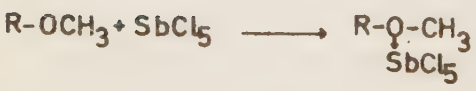
	R_1	R_2	R_3
a	C_6H_5	C_6H_4-OCH_3-(4)	C_6H_5
b	C_6H_4-OCH_3-(4)	C_6H_5	C_6H_4-OCH_3-(4)
c	C_6H_4-OCH_3-(4)	C_6H_4-OCH_3-(4)	C_6H_4-OCH_3-(4)

$X^{\ominus} = BF_4^{\ominus}$, $SbCl_6^{\ominus}$

Löst man die Chinolmethyläther 11a-c in trockenem Benzol oder trockenem 1.2-Dimethoxyäthan und versetzt die Lösungen bei Raumtemperatur unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss unter Stickstoff mit einer ätherischen 54 %-igen Tetrafluoroborwasserstoffsäure, so fallen die tiefblauen Tetrafluoroborate 12a-c aus. Sie werden mit trockenem Äther bis zur Farblosigkeit des Eluats gewaschen. Die Salze sind ausserordentlich hykroskopisch und zersetzen sich allmählich unter Halogenwasserstoffentwicklung, so dass die Elementaranalyse keine zufriedenstellenden Werte ergab.

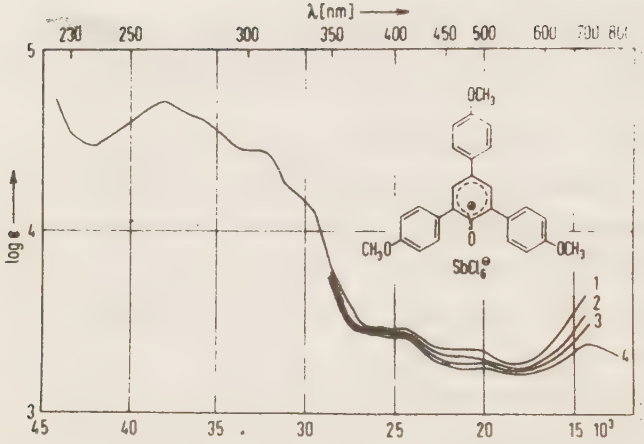
Es wurde daher versucht in dem Hexachloroantimon-Anion ein geeigneteres Gegenanion zu finden. Wurden die Verbrennungsanalysen sogleich nach der Herstellung vorgenommen, so ergaben sich annehmbare Werte. Eine gleiche Probe, in einem verschlossenem Röhrchen aufbewahrt, wurde zwei Tage später untersucht, sie zeigte Abweichungen von etwa 5% im Kohlenstoffwert. Die relative Stabilität der Salze nimmt mit der Anzahl der eingeführten Methoxylgruppen zu.

Zur Darstellung der Hexachloroantimonate der Phenoxy-Kationen verwendet man frisches Antimonpentachlorid, das als Lewissäure mit dem Chinoläther nach folgendem Schema reagiert[10),11)]:



Umsetzung von 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) mit Antimonpentachlorid (2)

Man gibt zu der stark gerührten Lösung des Chinolmethyläthers 11c in trockenem Methylenchlorid unter Feuchtigkeitsausschluss und Stickstoff tropfenweise eine definierte Menge Antimonpentachlorid. Ein schwarzblaues Salz fällt aus, das sich im Lösungsmittel ein wenig mit tiefdunkelgrüner Farbe löst. Die Ausbeute beträgt etwa 70 %. Auf analoge Art lässt sich auch das Hexachloroantimonat des Phenoxy-Kations 12b darstellen (3), nur ist es noch empfindlicher gegen Hydrolyse. Schon Spuren von Feuchtigkeit bewirken eine Zersetzung. Auch eine Lösung des Salzes 12c ($X^{\ominus}=SbCl_6^{\ominus}$), kurze Zeit verschlossen aufbewahrt, entfärbt sich. Diese Veränderung kann man an dem UV-Absorptionsspektrum anschaulich beobachten, wenn man das Spektrum in Zeitabhängigkeit aufnimmt. Das Zeitintervall beträgt fünf Minuten, etwa so lange, wie man zur Aufnahme eines Spektrums benötigt. Man beobachtet eine deutliche Abnahme der Extinktion. Die Spektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich sind charakteristisch und unterscheiden sich deutlich von denen der Radikale durch eine Verschiebung der Banden nach längeren Wellen.



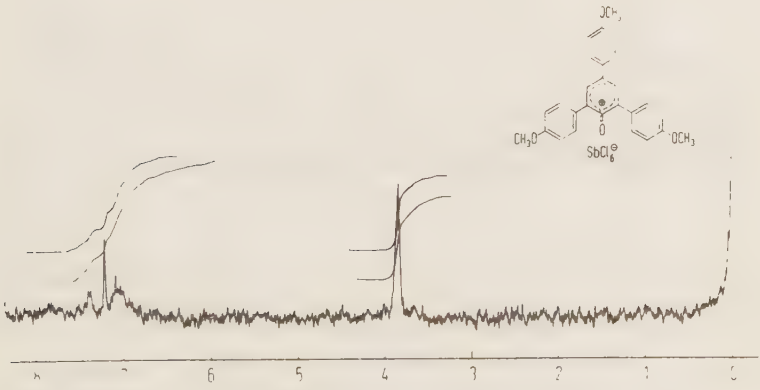
Abbild.1: Elektronenspektrum des 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxyphenyl)-2.5-cyclohexadienylium-hexachloroantimonats 12c in CH_2Cl_2. 1 sofort nach dem Lösen, 2-4 im Abstand von je 5 Min.

	Phenole 9	Radikale 10	Salze 12
a	159-162° farblos 250(39250)	42-45° blau 588(8700) 378(24400)	134-135°+) dunkelblau 610(-) 442(-)
b	180-182° farblos 256,5(17600)	——— rot 568(5790) 412(9300) 350(21100)	138-140+) dunkelblau 600(3100) 490(190) 410(140)
c	137-138° farblos 258(15000)	106-110° blaugrün 599(10750) 414(11900) 379(23410)	100-120°++) blaugrün 720(4450) 480(2280) 410(2900) 310(28100) 263(54500)

Schmelz.-bzw. Zers.-punkte, Lösungsfarben (9 in C_2H_5OH, 10 u. 12 in CH_2Cl_2), λmax in nm

Abbild.2: +) $X^{\ominus}=BF_4^{\ominus}$; ++) $X^{\ominus}=SbCl_6^{\ominus}$; ϵ in Klammern

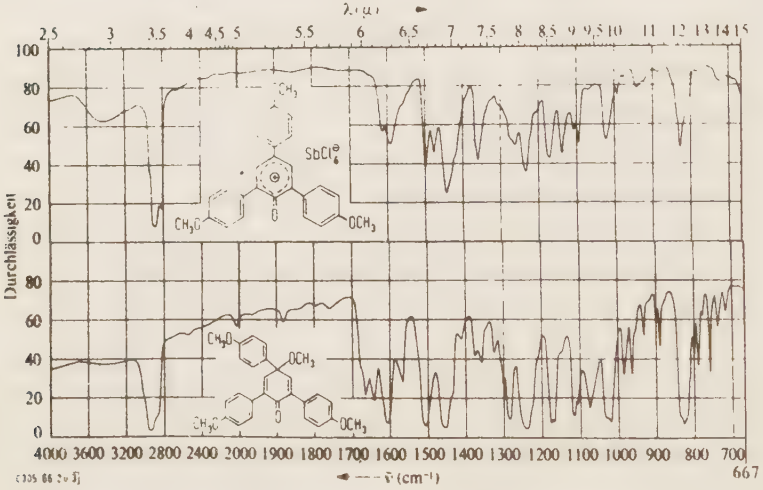
Das NMR-Spektrum zeigt im Vergleich mit dem des Chinolmethyläthers 11c (vgl.S.33) ein scharfes Signal bei 7,2 ppm, dessen Integral 2 Protonen entspricht. Eine eindeutige Zuordnung des Signals zu den beiden Protonen in 3- und 5-Stellung des zentralen Ringes ist durch die Überlagerung durch die Phenylprotonen nicht uneingeschränkt möglich; auch die Phenylmethoxylprotonen liegen, allerdings geringfügig, bei schwächerem Feld. Vom Radikal selbst kann kein NMR-Spektrum gemessen werden, da hier eine Störung durch das Radikal eintritt, so dass man nur eine breite, nicht charakteristische Absorption beobachtet.



Abbild.3: NMR-Spektrum von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxyphenyl)-2.5-cyclohexadienylium-hexachloroantimonat 12c in $DCCl_3$

In dem IR-Spektrum des Salzes des Phenoxy-Kations 12c fehlt die beim Chinoläther 11c auftretende Carbonyldoppelbande

bei 6,0 μ und 6,1 μ . Bei 12c findet man jedoch bei 6,3 μ eine Bande, die der C-O-Valenzschwingung zukommen dürfte. Die Carbonylfunktion sollte demnach durch eine positive Partialladung, wie man sie im mesomeren Grenzzustand formulieren kann (vgl.S.3), aufgehoben sein.

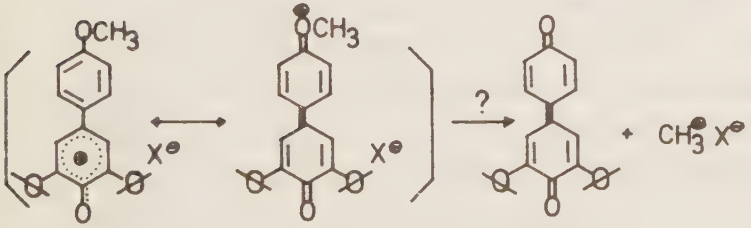


Abbild.4 und 5: IR-Spektrum von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxyphenyl)-2.5-cyclohexadienylium-hexachloroantimonat 12c in Nujol und von 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) 11c in Nujol

III. Chemisches Verhalten der Phenoxycarbonium-Ionen

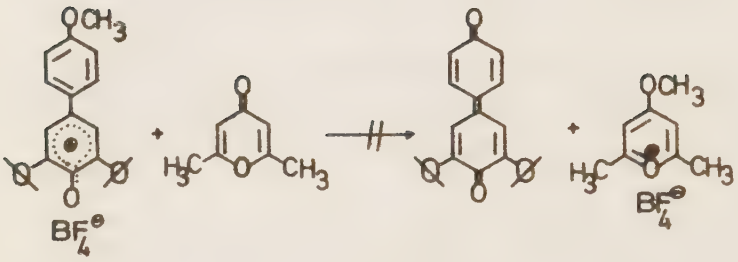
1. Alkylierungsversuch des 2.6-Dimethyl-γ-pyrons durch das 1-Oxo-2.6-diphenyl-4-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat 12a

Zunächst versuchte ich, ob das 1-Oxo-2.6-diphenyl-4-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat 12a mit geeigneten Acceptoren ein Methyl-Kation aus der in 4'-Stellung befindlichen Methoxylgruppe abspalten könne, um selbst in das Diphenochinon 13 überzugehen.



12a 13

Ich wählte das Salz 12a für diesen Versuch aus, da ich annahm, dass dort die Alkylierungstendenz stärker sei als bei 12b und 12c, deren Reaktivität mit der steigenden Zahl der Methoxylgruppen in den peripheren Phenylringen abnimmt.



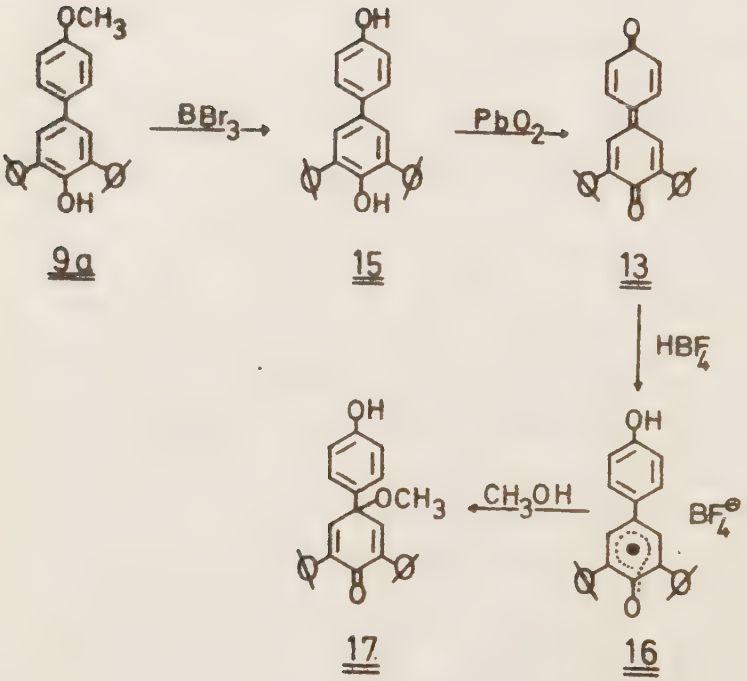
12a 13 14

Versetzt man eine Lösung des Tetrafluoroborats 12a in trocknem Methylenchlorid unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit mit äquimolaren Mengen 2.6-Dimethyl-γ-pyron, so findet keine Reaktion statt. Wenn ein grosser Überschuss 2.6-Dimethyl-γ-pyron hinzugegeben wird, geht die tiefblaue Farbe der Lösung nach einigen Minuten in ein schmutziges Rotbraun über. Es entsteht aber kein 2.6-Dimethyl-4-methoxy-pyryliumsalz 14 und auch kein Diphenochinon 13. Die Entfärbung ist auf eine langsame Zersetzung der Lösung von 12a zurückzuführen, bei der keine definierten Reaktionsprodukte gefasst werden konnten. Das 2.6-Dimethyl-γ-pyron erhält man quantitativ zurück (4).

Andererseits kann man, wie im folgenden Abschnitt besprochen wird, aus dem Diphenochinon 13 mit Tetrafluorborwasserstoffsäure das sonst nicht zugängliche 1-Oxo-2.6-diphenyl-4-(4-hydroxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat 16 erhalten:

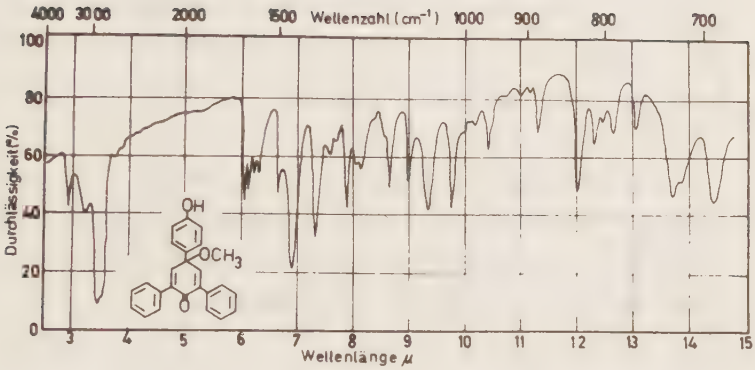
2a Umsetzung des Diphenochinons 13 zum 1-Oxo-2.6-diphenyl-4-(4-hydroxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat 16

Das Diphenochinon 13 habe ich ausgehend vom 2.6-Diphenyl-4-(4-methoxy-phenyl)-phenol 9a dargestellt. Hierzu wird das Phenol 9a zunächst durch Bortribromid bei -70° in die entsprechende Dihydroxyverbindung 15 überführt[12] (5), die in Form feiner, weisser Nadeln vom Schmp.174-176° erhalten wird. Durch Oxydation mit Bleitetraacetat in Benzol konnte ich nach zweimaliger Chromatographie an SiO_2 das dunkelrote, nicht kristalline Diphenochinon 13 isolieren (6). Es löst sich in trockenem Methylenchlorid tiefdunkelrot. Tropft man unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit eine ca. 52 %-ige Tetrafluoroborwasserstoffsäure zu, so färbt sich die Lösung tiefblau und das Phenoxy-Salz 16 fällt aus. Da dieses Salz sehr hydrolyseempfindlich ist, wurde es durch Zugabe von trockenem Methanol in das 2.6-Diphenyl-4-(4-hydroxy-phenyl)-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) 17 überführt (7). Dieses bildet gelbliche Kristalle vom Schmelzpunkt 166-168°.



9a 15 13 17 16

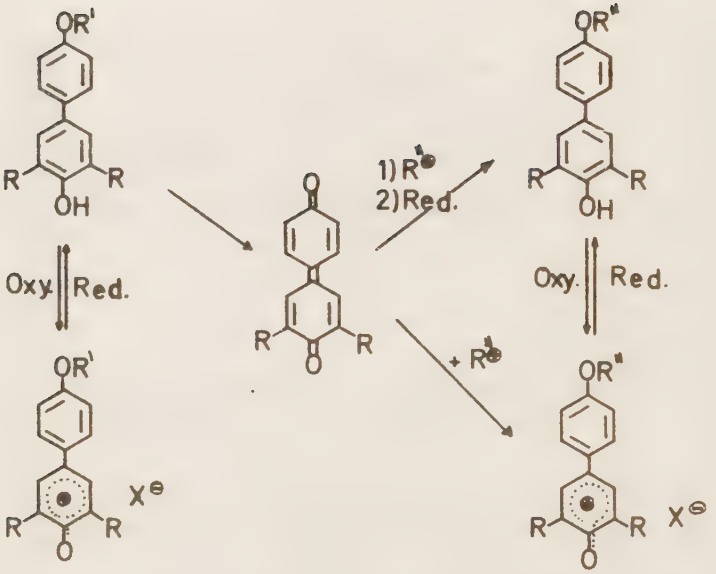
Im IR-Spektrum zeigt sich eine Absorption für die Hydroxylgruppe bei 2,9μ, die Carbonyldoppelbande liegt bei 6,0 μ und 6,1μ. Das Molekulargewicht wurde massenspektroskopisch mit 368 bestimmt, auch die Verbrennungsanalyse zeigt die zu erwartenden Werte.



Abbild.6: IR-Spektrum des 2.6-Diphenyl-4-(4-hydroxy-phenyl)-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) in Nujol

2b Umsetzung des Diphenochinons 13 zum 1-Oxo-2.6-diphenyl-4-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat 12a

Beim Umsetzen von Diphenyl-diphenochinon 13 mit Dimethoxy-carboxonium-hexachloroantimonat, einem starken Alkylierungsmittel, das leicht aus Orthokohlensäuremethylester und Antimonpentachlorid zugänglich ist[13] (8), erhält man anstelle des protonierten Phenoxy-carboxoniumsalzes 16 das am 4'-O-Atom methylierte Phenoxy-carboxoniumsalz 12a.

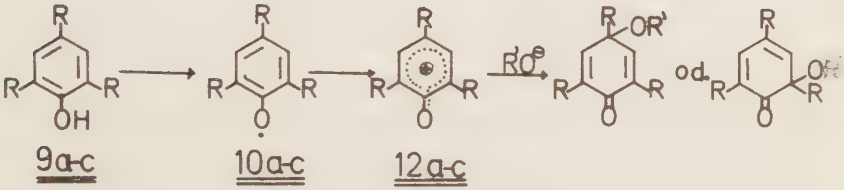


R=Aryl R'undR''=Alkyl

Hierzu wird das in trockenem Methylenchlorid gelöste Diphenochinon 13 unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit langsam mit dem Carboxoniumsalz zusammengegeben. Es tritt ein augenblicklicher Farbumschlag von tiefrot nach dunkelblau ein und das Salz 12a fällt aus. Nach Zugabe von Methanol wird die Lösung klar gelb. Man erhält den Chinolmethyläther 11a vom Schmelzpunkt 128° in einer Ausbeute von 68 % (9). Das IR-Spektrum ist identisch mit dem auf unabhängigem Wege dargestellten Chinolmethyläther 11a.

3. Umsetzung mit Reduktionsmitteln

Die 2.4.6-Triaryl-phenoxy-Radikale und -Kationen sind sehr starke Oxydationsmittel. Da die Phenoxy-Radikale nur im neutralen und basischen Medium beständig sind, in saurer Lösung jedoch in die Chinolderivate und Phenole disproportionieren, so erhält man bei der Oxydation der Phenole im sauren Medium stets nur die höhere Oxydationsstufe der Chinole. Die Halbstufenpotentiale der Phenole im stark sauren Medium, die dem Übergang Phenol/Kation entsprechen, wurden von F.Steuber polarographisch mit einer rotierenden Graphitelektrode bestimmt.[14] Potentiometrische Titrationen führten zu ähnlichen Ergebnissen[15].



R = substituierte Arylreste

R'= $-COCH_3$

Verbindung \ System	Phenol/ Phenoxyl$^{+)}$ (mV)	Phenol/ Chinolacetat$^{++)}$ (mV)
2.4.6-Triphenyl-phenol 6	+211	+786
2.6-Diphenyl-4-(4-methoxy-phenyl)-phenol 9a	+167	+710
2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-phenol 9b	+156	+692
2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenol 9c	+124	+671

Abbild.7: Halbstufenpotentiale für die Systeme Phenol/ Phenoxyl und Phenol/Chinolacetat

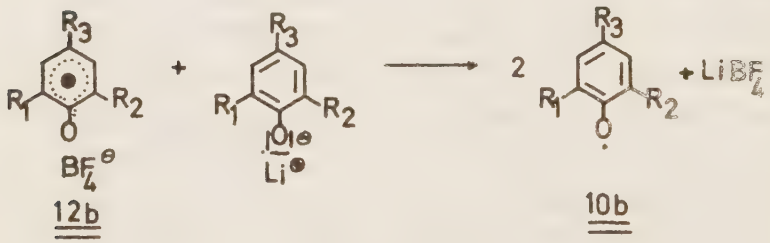
$^{+)}$in Acetonitril/Wasser (9:1), gegen wässrige AgCl-Elektrode

$^{++)}$in Essigsäure/Wasser (9:1), gegen wässrige AgCl-Elektrode

Die unterschiedliche Redoxkraft der verschieden substituierten Phenoxyle lässt sich schon qualitativ erkennen: Das rote 2.4.6-Triphenyl-phenoxyl z.B. vermag alle drei Phenole mit methoxylsubstituierten Phenylgruppen zu oxydieren. Das blaue Radikal 10a oxydiert die Phenole 9b und 9c zu den roten bzw. blaugrünen Phenoxylen 10b und 10c, während das Radikal 10b nur noch das Phenol 9c zum entsprechenden Phenoxyl 10c oxydiert. Die Halbstufenpotentiale in Acetonitril/Wasser

(Abbild.7) zeigen, wie durch die Substitution der Phenylreste durch Methoxylgruppen die Oxydationspotentiale erheblich verringert werden. Wie die Messungen weiterhin zeigen, liegen die Halbstufenpotentiale der Phenole im sauren Medium über 500 mV höher als im neutralen Medium. Auch hier werden durch die Substitution der Phenylreste durch para-ständige Methoxylgruppen die Potentiale um so mehr erniedrigt, je mehr Methoxylgruppen eingeführt werden. Das sehr unbeständige 2.4.6-Triphenyl-phenoxy-Kation 7 besitzt das höchste Potential. Auf Grund dieser Messungen gelang es durch entsprechende Potentialeinstellung, das Perchlorat 12c ($X^{\ominus}=ClO_4^{\ominus}$) auch präparativ auf elektrochemischen Wege, durch anodische Oxydation in Perchlorsäure/Eisessig,darzustellen[16]. Werden die Salze der 2.4.6-Triaryl-phenoxy-Kationen mit starken Reduktionsmitteln behandelt, so wird die Radikalstufe rasch durchlaufen und man erhält die entsprechenden Phenole in hohen Ausbeuten. Eine glatte Reduktion zu den Radikalen, den Phenoxylen, tritt ein, wenn man die Salze in wasserfreiem Acetonitril mit der äquivalenten Menge der in gleicher Weise substituierten Lithiumphenolate[17] behandelt. Diese Konproportionierung, als Umkehr der Bildung der Kationen aus den Phenoxylen in saurer Lösung, lässt sich sehr gut am 1-Oxo-2.6-bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat 12b verfolgen, da sich hier die Farben von Radikal und Salz deutlich unterscheiden: Die

Lösung des Salzes wird bei der Zugabe der äquivalenten Menge des farblosen Lithiumphenolats tiefrot (Farbe des Radikals). Die Absorptionsmaxima liegen bei denselben Wellenlängen wie beim 2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-phenoxyl, bei 568, 412 und 350 nm.



(blau) (fbl.) (rot)

$R_1 = R_2 = C_6H_4\text{-}OCH_3\text{-}(4)$ $R_3 = C_6H_5$

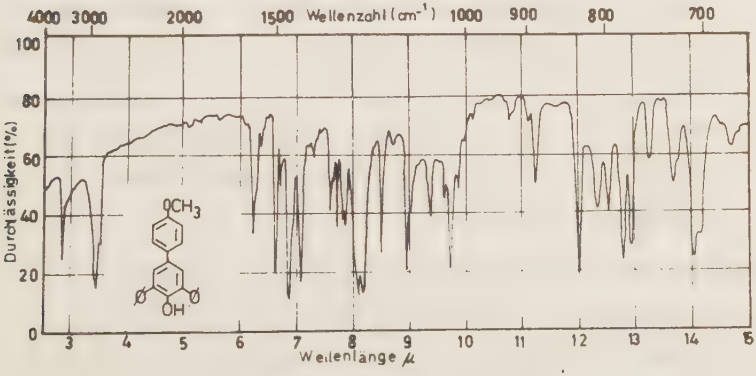
3a Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen

W.Umbach[6] glaubte bei der Umsetzung des 1-Oxo-2.6-bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborats mit Methylmagnesiumjodid und Äthylmagnesiumbromid eine Addition des Methyl- bzw. Äthyl-Anions in die ortho-Stellung erhalten zu haben. Die Zuordnung in die ortho-Stellung wurde durch die UV-Absorptionsspektren getroffen. Diese Ergebnisse konnte ich nicht reproduzieren. Die hohen Redoxpotentiale bedingen vielmehr, dass die Reaktionen der Grignardlösungen nicht als Nucleophile

addiert werden, sondern als Reduktionsmittel wirken.

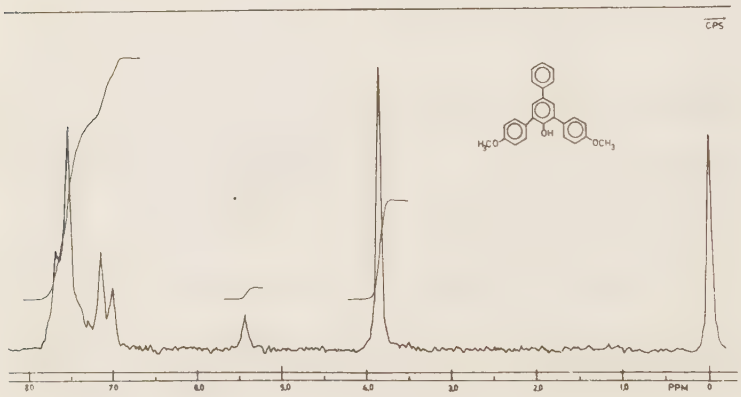
δ) Reaktion des Tetrafluoroborats 12a mit Methylmagnesiumjodid (10)

Tropft man zu der ätherischen Suspension des Tetrafluoroborats 12a unter Stickstoff, Eiskühlung und Ausschluss von Feuchtigkeit eine ätherische Methyl-magnesiumjodid-Lösung, so erhält man nach Aufarbeiten in 70 %-iger Ausbeute das Phenol 9a. Das Phenol ist dünnschichtchromatographisch rein und schmilzt bei 160-162°; sein IR-Spektrum ist identisch mit dem auf unabhängigem Wege dargestellten Phenol. Auch eine Wiederholung des Versuches, bei dem die Suspension des Salzes 12a in die ätherische Grignardlösung getropft wurde, ergab das gleiche Phenol. Mit alkalischer Ferricyanidlösung wurde aus diesem das blaue Radikal 10a erhalten.



Abbild.8: IR-Spektrum des 2.6-Diphenyl-4-(4-methoxy-phenyl)-phenols 9a in Nujol

Bei der Umsetzung der Fluoroborate 12b und 12c mit ätherischer Methyl-magnesiumjodid-Lösung werden unter den gleichen oben angegebenen Bedingungen ebenfalls nur die reinen Phenole 9b und 9c erhalten (11),(12). Die NMR-und IR-Spektren bestätigen die Ergebnisse.



Abbild.9: NMR-Spektrum des 2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-phenols in $DCCl_3$
Die Integrale zeigen das Verhältnis 15:1:6

β) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat 12c mit Phenyl-magnesiumbromid (13)

Wenn man eine Phenylmagnesiumbromid-Lösung einsetzt, so tritt ebenfalls im wesentlichen eine Redox-Reaktion ein. Tropft man die Phenylmagnesiumbromid-Lösung zu der ätherischen Suspension des Salzes 12c, so isoliert man die fol-

genden Produkte: Biphenyl (11%) und 2.4.6-Tris-(4-methoxyphenyl)-phenol 9c (76%). Die Substanzen werden an SiO_2 (Aktivitätsstufe I) getrennt und isoliert.

f) Umsetzung des Tetrafluoroborats des Phenoxy-Kations 12c mit n-Butyl-Lithium (14)

Mit n-Butyl-Lithium in Pentan wollte ich versuchen, ob hier unter anderen Reaktionsbedingungen eine Reaktion am Sauerstoffatom des Phenoxysalzes eintritt, wobei ein Butyläther entstehen müsste.

Wenn man zu dem in trockenem Äther suspendierten Salz 12c langsam eine frisch dargestellte n-Butyl-Lithium-Lösung tropft, so tritt augenblicklich eine Farbänderung von blau nach gelb auf. Nach dem Aufarbeiten erhielt ich jedoch wiederum nur das Phenol 9c in 89 %-iger Ausbeute. Auch in diesem Fall hatte das Phenoxy-Kation als starkes Oxydationsmittel gewirkt. Das zu erwartende n-Octan konnte bei der chromatographischen Abtrennung des Phenols dünnschichtchromatographisch, durch sein NMR-und IR-Spektrum nachgewiesen und identifiziert werden.

Die Umsetzung wurde nochmals in n-Hexan und einem n-Hexan/Äther-Gemisch (1:1) durchgeführt. Die Ausbeuten an Phenol lagen auch hier zwischen 85-91%. Um einen Überschuss des Oxydationsmittels, des Phenoxy-Kations, zu vermeiden, wurde eine Suspension des Salzes 12c in trockenem Äther unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit tropfenweise in einen Kolben mit einer n-Butyl-Lithium-Lösung gedrückt.

Die Entfärbung der blauen Suspension trat augenblicklich ein, doch nach dem Aufarbeiten ergab sich das gleiche Reaktionsgemisch wie zuvor. Der Ablauf als Redox-Prozess lässt sich auch an der Umsetzung des n-Butyl-Lithiums mit dem Phenoxyl 10c zeigen.

δ) Reaktion des 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenoxyls 10c mit n-Butyl-Lithium (15)

Bei der Reduktion der Salze der Phenoxy-Kationen zum Phenol muss die Stufe des Radikals durchlaufen werden. Demnach sollte auch das Phenoxyl-Radikal mit dem n-Butyl-Lithium die gleichen Produkte liefern wie das Salz des Phenoxy-Kations. Man erhält das Phenoxyl-Radikal 10c durch Oxydation einer ätherischen Lösung des Phenols 9c mit alkalischer Ferricyanidlösung. Nach Waschen mit Wasser und Abdampfen des Äthers suspendiert man das grünblaue, nicht kristalline Phenoxyl 10c in einem wasserfreien n-Hexan/Äther-Gemisch (1:1) und versetzt tropfenweise mit n-Butyl-Lithium in Pentan bis zur Entfärbung der Suspension. Das hierbei entstandene Reaktionsgemisch zeigte dünnschichtchromatographisch etwa die gleiche Zusammensetzung wie bei den Reaktionen unter γ). Nach Aufarbeitung und Trennung erhält man das Phenol 9c in 95 %-iger Ausbeute. Daneben findet man n-Octan, dessen IR-und NMR-Spektren wieder identisch mit den Vergleichsspektren des reinen n-Octans sind.

3b Umsetzung mit Hydrochinon

Nach den Halbstufenpotentialen in Eisessig/Wasser (9:1) (s.Abbild.7,S.18), in dem auch Benzochinon/Benzohydrochinon gemessen wurde, sollten die Salze der Phenoxy-Kationen 12b und 12c, aus den Chinolmethyläthern 11b und 11c erhältlich, durch Hydrochinon glatt zu den Phenolen 9b und 9c reduziert werden:

Benzohydrochinon (Eisessig) E = 378 mV
Phenol 9b (Eisessig) E = 692 mV
Phenol 9c (Eisessig) E = 671 mV

12 b-c 9 b-c

	R_1	R_2	R_3
b	C_6H_5	C_6H_4-OCH_3-(4)	C_6H_4-OCH_3-(4)
c	C_6H_4-OCH_3-(4)	C_6H_4-OCH_3-(4)	C_6H_4-OCH_3-(4)

Tropft man zu der blaugrünen Lösung des Tetrafluoroborats 12c in trockenem Acetonitril unter Rühren und Aus-

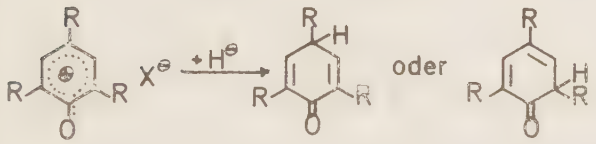
schluss von Feuchtigkeit eine Lösung von Hydrochinon in trockenem Acetonitril, so wird die Lösung sofort olivgrün bis grüngelb. Nach Aufarbeiten erhält man das Phenol 9c in 94 %-iger Ausbeute (16a).
Das 1-Oxo-2.6-bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat 12b setzt sich ebenfalls mit Hydrochinon in trockenem Acetonitril in 88 %-iger Ausbeute zum Phenol 9b um (16b).

3c Umsetzung mit Hydriddonatoren

Nach R.K.Norris und S.Sternhall[18] können in einigen Fällen Additionsprodukte von Hydridionen an Chinone in der den Hydrochinonen tautomeren Ketoform isoliert werden. Das durch Addition eines Hydridions an 2.3-Dichlor-chinon entstehende 2.3-Dichlorhex-5-en-1.4-dion ist z.B. relativ stabil und geht erst nach längerem Erhitzen in einem Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig in das 2.3-Dichlor-1.4-hydrochinon über.

Aus diesem Grunde untersuchte ich, ob auch die Salze der Phenoxy-Kationen 12b und 12c mit Natriumborhydrid oder

mit Lithium-aluminiumhydrid in ähnlicher Weise zu reagieren vermögen. Wenn primär eine Hydridaddition eintreten würde, sollte ein ortho- oder ein para-Chinol-Derivat entstehen, das dann in das Phenol-Derivat umlagern sollte.



Bei meinen Untersuchungen fand ich keinerlei Hinweise für einen solchen Verlauf. Auch bei UV-spektroskopischer Verfolgung der Reaktion der Phenoxy-Kationen-Salze 12b und 12g mit Natriumborhydrid und Lithium-aluminiumhydrid fand ich keinen Hinweis für eine intermediäre Bildung eines den Phenolen 9b und 9c isomeren Chinolderivates. Ob die Reaktionen unter unmittelbarer Addition des Hydrid-Ions an das Sauerstoffatom ablaufen oder ähnlich wie bei den Umsetzungen mit Magnesium-oder Lithium-organischen Verbindungen, bei denen offenbar primäre Elektronenübertragungen stattfinden, konnte nicht entschieden werden. Im einzelnen führte ich folgende Versuche durch:

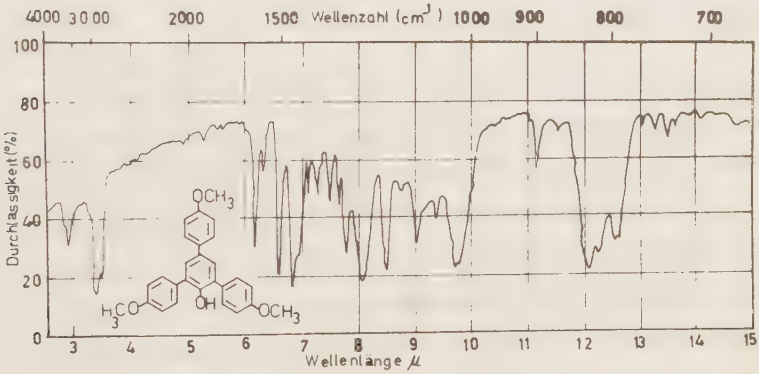
a) Natriumborhydrid und Phenoxy-fluoroborat 12b

Fügt man zu dem in trockenem Methylenchlorid gelösten blauen Tetrafluoroborat des Phenoxy-Kations 12b festes Natriumborhydrid, so tritt langsam eine Entfärbung der Lösung ein. Das Phenol 9b entsteht in 95 %-iger Ausbeute. Bei der Umsetzung mit dem Tetrafluoroborat 12c erhält man das Phenol 9c in 90 % d.Th.

β) Lithiumaluminiumhydrid und Phenoxy-fluoroborate 12b und 12c (17)

In eine Suspension des Salzes 12b in trockenem Äther wird unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit eine ätherische Lithium-aluminiumhydrid-Lösung getropft. Es tritt sofortige Entfärbung ein. Das IR-Spektrum des Rohproduktes zeigte eine Bande bei 6,1 μ. Mit starken Säuren, wie 70 %-iger Perchlorsäure, tritt eine sehr schwache Blaufärbung ein. Diese Reaktion spricht dafür, dass das Rohprodukt einen geringen Anteil eines Chinolderivates enthält, das mit Perchlorsäure in das Perchlorat des Kations zurückverwandelt wird. Im UV-Absorptionsspektrum des Rohproduktes in Äthanol fand ich jedoch nur das Absorptionsmaximum bei 256,5 nm (ε=17600), das dem Phenol 9b entspricht, nicht jedoch Absorptionsbanden bei 228 und 315 nm, wie man sie für ein Chinol-Derivat erwarten sollte. Bei diesen Wellenlängen absorbiert der Chinol-methyläther 11b. Es scheint also, dass die Menge des gebildeten Chinol-Derivates so gering ist, dass sie sich durch UV-Spektroskopie nicht nachweisen lässt. Auch ist es nicht

sicher, ob es sich um das gesuchte Chinol oder um Zersetzungsprodukte des Salzes 12b handelt.
Nach dem Umkristallisieren erhält man das Phenol 9b in 70 %-iger Ausbeute dünnschichtchromatographisch rein. Das IR-Spektrum ist jetzt mit dem des auf unabhängigem Wege dargestellten Phenols identisch und hat keine Bande bei 6,1 μ. Auch das Phenoxy-Kation 12c wird durch Lithiumaluminiumhydrid bei Raumtemperatur in 85 %-iger Ausbeute zum Phenol 9c reduziert.



Abbild.10: IR-Spektrum des 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenols in Nujol

δ) Umsetzung mit Tropyliden (18)

Auch Cycloheptatrien sollte mit den Salzen der Phenoxy-Kationen als Hydriddonator reagieren, wobei gleichzeitig das stabile Tropyliumsalz 18 entstehen müsste. Derartige

Umsetzungen können zum direkten Nachweis für das Vorliegen von Carboniumionen dienen[19),20)].

12 9 18

12b : $R_1=R_2=C_6H_4\text{-}OCH_3\text{-}(4)$; $R_3=C_6H_5$

12c : $R_1=R_2=R_3=C_6H_4\text{-}OCH_3\text{-}(4)$

Suspendiert man das 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat 12c in trockenem Äther und fügt unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit tropfenweise Cycloheptatrien hinzu, so färbt sich die blaue Suspension rotbraun. Das Tropylium-tetrafluoroborat 18 fällt als heller Niederschlag in 75 %-iger Ausbeute aus. Es wird durch sein NMR-Spektrum nachgewiesen. Seine wässrige Lösung zeigt ein Singulett bei 9,3 ppm. Auch das IR-Spektrum ist identisch mit dem Vergleichsspektrum von Tropylium-tetrafluoroborat. Das Filtrat ergab nach Aufarbeiten dünnschichtchromatographisch reines Phenol 9c in 73 %-iger Ausbeute. Die analoge Reaktion wurde auch mit dem Tetrafluoroborat des Phenoxy-Kations 12b durchgeführt. Hierbei konnte ich ebenfalls das Tro-

pyliumsalz 18, sowie das entsprechende Phenol 9b isolieren.

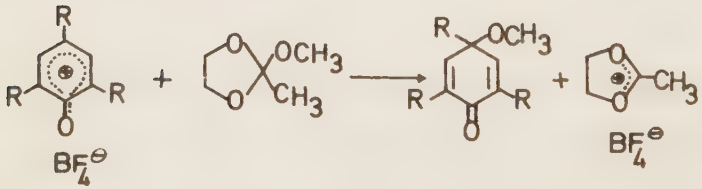
δ) Umsetzung mit Dioxolanderivaten

Die unter γ) beschriebene Reaktion, bei der von einem Neutralmolekül (Cycloheptatrien) ein Hydrid-Ion auf das Phenoxy-carbonium-Ion übertragen wird, wobei ein neues, stabileres Carbonium-Ion (Tropylium-Ion) neben dem substituierten Phenol entsteht, ist nach H.Meerwein[21] nur ein Beispiel für zahlreiche derartige zwischenmolekulare Hydrid-Übertragungs-Reaktionen:

$$R_3C^{\oplus}\ X^{\ominus} + R'_3CH \rightleftharpoons R_3CH + R'_3C^{\oplus}\ X^{\ominus}$$

Die Lage des Gleichgewichts wird in erster Linie von der relativen thermodynamischen Stabilität der beiden Salze $R_3C^{\oplus}\ X^{\ominus}$ und $R'_3C^{\oplus}\ X^{\ominus}$ bestimmt.
Wie H.Meerwein[22] fand, können Derivate des 1.3-Dioxolans bei derartigen Umsetzungen durch Hydrid-Übertragung in die sehr stabilen 1.3-Dioxolenium-Salze übergehen. Im Falle der 2-Alkoxy-Derivate des 1.3-Dioxolans können auch Übertragungen von Alkoxyd-Anionen stattfinden.
Mich interessierte in diesem Zusammenhang das Verhalten von 1.3-Dioxolan-Derivaten gegenüber den Phenoxy-carbonium-Salzen. Als erstes untersuchte ich die Reaktion von 2-Methyl-2-methoxy-1.3-dioxolan mit 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxyphenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat 12c. Eine

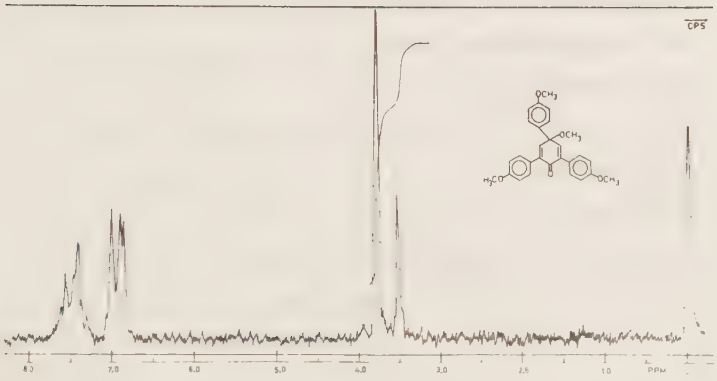
Suspension des Salzes 12c in Äther wird bei der Zugabe des Dioxolan-Derivates allmählich entfärbt. Hierbei scheidet sich das 2-Methyl-dioxolenium-tetrafluoroborat 19 in etwa 57 % Ausbeute ab. Es wird abfiltriert und das Filtrat eingeengt, wobei ein gelbes Öl zurückbleibt, das beim Anreiben mit Methanol erstarrt und nach dem Umkristallisieren aus Methanol schwach gelbliche Kristalle vom Schmelzpunkt 174-176° bildet. Sie sind identisch mit 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1), das hierbei in 84 % Ausbeute isoliert werden kann (19).



12c 11c 19

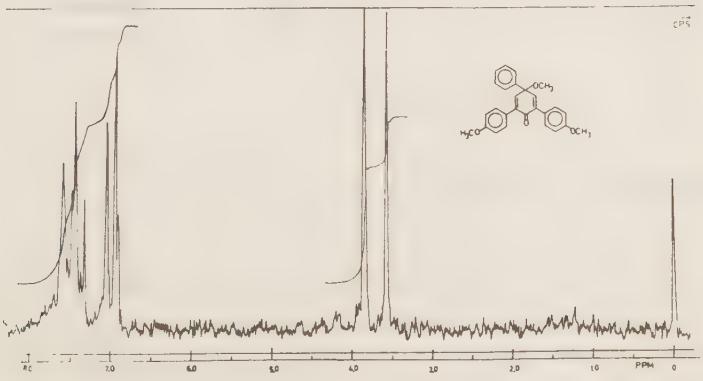
R = C_6H_4-OCH_3-(4)

Die analoge Reaktion lässt sich auch mit dem Salz des Phenoxy-Kations 12b ausführen. Man erhält das Dioxoleniumsalz 19 (43,5% d.Th.) und den Chinolmethyläther 11b (78% d.Th.) (20). Das NMR-und auch das IR-Spektrum zeigen sich identisch mit den Spektren des auf unabhängigem Wege dargestellten Chinolmethyläthers.



Abbild.11: NMR-Spektrum des 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) in $DCCl_3$

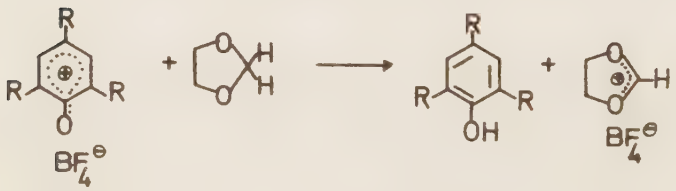
Die Integrale zeigen das Verhältnis 14:9:3



Abbild.12: NMR-Spektrum von 2.6-bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) in $DCCl_3$

Die Integrale zeigen das Verhältnis 15:6:3

Nach H.Meerwein erfolgt die Übertragung von Alkoxyd-Ionen leichter als die von Hydrid-Ionen. Wenn also beide Möglichkeiten gegeben sind, werden vorwiegend Alkoxyd-Ionen übertragen. Ich habe daher, um eine einheitliche Hydrid-Übertragung zu bekommen, das unsubstituierte 1.3-Dioxolan eingesetzt. Dieses wird zu dem in trockenem Äther suspendierten Salz des Phenoxy-Kations 12c in grossem Überschuss hinzugegeben. Die anfänglich blaue Suspension wird rotbraun und ergibt nach Absaugen des Dioxoleniumsalzes 20 dünnschichtchromatographisch reines Phenol 9c in 76% d.Th. [illegible]



12c 9c 20

R = C_6H_4-OCH_3-(4)

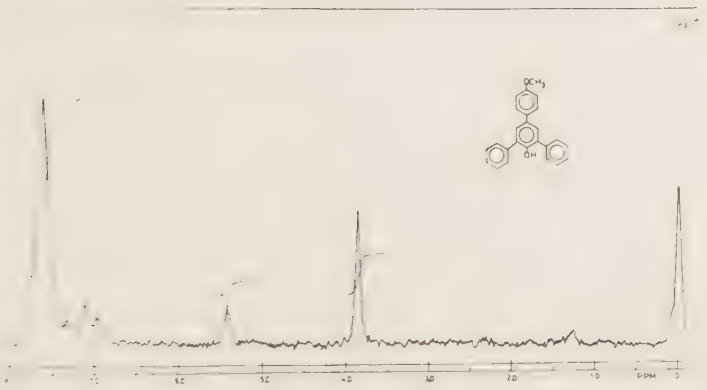
4. Umsetzung mit nucleophilen Reaktionspartnern

Die 2.4.6-Triaryl-phenoxy-Kationen sollten wie schon zu Beginn erwähnt, von Nucleophilen an mehreren Stellen angegriffen werden können. Eine theoretische Voraussage, an welche Stelle ein bestimmtes Nucleophil in einer kinetisch

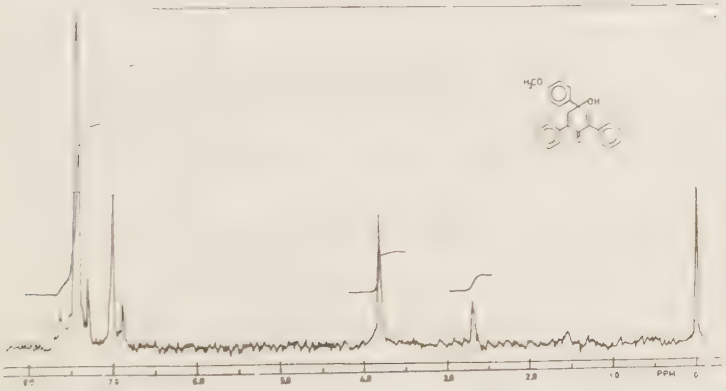
oder thermodynamisch kontrollierten Reaktion angreifen wird, ist bisher nicht möglich.

Nach W.Umbach[6] reagiert 1-Oxo-2.6-diphenyl-4-(4-methoxyphenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat 12a mit Wasser und Natriumhydroxyd unter Bildung des entsprechenden para-Chinols. Versucht man die blauen Suspensionen der Tetrafluoroborate 12b und 12c in Äther mit Kalilauge reagierien zu lassen, so werden sie nur sehr langsam entfärbt. Es gelang mir nicht, einheitliche Reaktionsprodukte zu isolieren (22),(23). Da auch die IR-Spektren der Rohprodukte weder Carbonyl- noch Hydroxyl-Banden aufweisen, scheinen sich keine Chinole sondern Zersetzungsprodukte zu bilden. Im Gegensatz hierzu verläuft die Reaktion dieser Phenoxy-carbonium-tetrafluoroborate mit Alkoholen und Alkoholaten einheitlich. W.Umbach[6], der diese Reaktion bereits untersuchte, isolierte Chinoläther, denen er auf Grund der UV-Absorptionsspektren die Konstitution von para-Chinoläthern zuschrieb. Die ortho-Verbindungen sollten wegen der durchgehenden Konjugation längerwellig absorbieren, während die para-Chinol-Verbindungen, in denen ein sogenanntes "gekreuzt konjugiertes System" vorliegt, Absorptionsmaxima bei kürzeren Wellen haben sollten. Der hier getroffenen Zuordnung liegen ähnliche Überlegungen von J.Derkosch und W.Kaltenegger[23] sowie von F.Wessely[24] zu Grunde. Bei

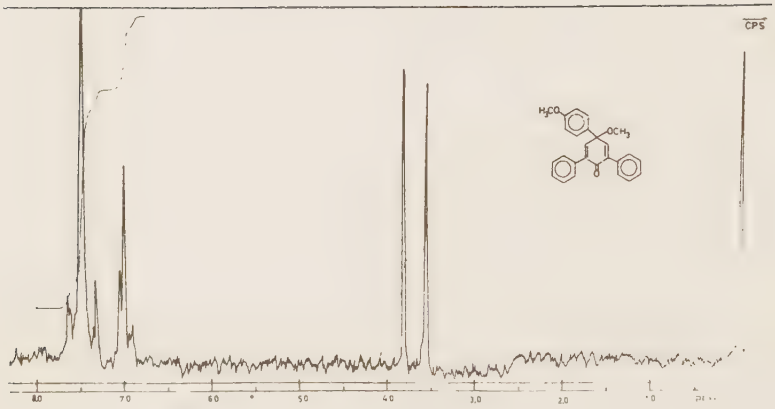
den 2.4.6-Triphenyl-chinol-Verbindungen konnte H.Perst[25] mit Hilfe der NMR- und IR-Spektren die Konstitution eindeutig sichern. Bei den para-Isomeren sind die Protonen in 3- und 5-Stellung des zentralen Ringes magnetisch äquivalent, liefern also ein Singulett. Bei den ortho-Chinol-Derivaten sind die Protonen in 3- und 5-Stellung nicht mehr äquivalent und dementsprechend findet man ein Dublett. Im IR-Spektrum zeigen die in den Phenylresten nicht substituierten para-Chinol-Verbindungen eine starke Doppelbande im Bereich von 6 μ, während die entsprechenden ortho-Chinol-Derivate nur eine einfache Carbonylbande besitzen[26]. Bei den Chinolestern findet man sie bei niedrigerer Wellenlänge[27]. Setzt man 1-Oxo-2.6-diphenyl-4-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat 12a mit Natriummethylat um, so erhält man nach W.Umbach[6] den para-Chinol-methyl-äther 11a. Das NMR-Spektrum (Abbild.15) zeigt ein breites Multiplett zwischen 7 und 8 ppm, zwei Singuletts bei 3,6 ppm und 3,8 ppm. Um die einzelnen Signale zuzuordnen, vergleicht man die Spektren des entsprechenden Phenols 9a, des Chinols und des Chinolmethyläthers 11a:



Abbild.13: NMR-Spektrum von 2.6-Diphenyl-4-(4-methoxy-phenyl)-phenol in $DCCl_3$



Abbild.14: NMR-Spektrum von 2.6-Diphenyl-4-hydroxy-4-(4-methoxy-phenyl)-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) in $DCCl_3$



Abbild.15: NMR-Spektrum von 2.6-Diphenyl-4-methoxy-4-(4-methoxy-phenyl)-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) in $DCCl_3$

Im Gegensatz zum 2.4.6-Triphenyl-4-methoxy-chinoläther lässt sich hier keine Zuordnung für die beiden Protonen im zentralen Ring treffen. Deutlich erkenntlich sind hingegen:

bei 3,6 ppm die drei aliphatischen Methoxylprotonen

bei 3,8 ppm die drei aromatischen Methoxylprotonen.

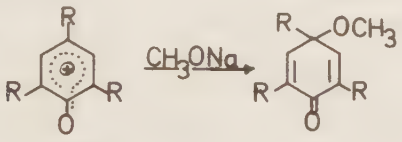
Im Bereich von 6,9 bis 8 ppm liegen die Phenylprotonen sowie die Protonen in 3- und 5-Stellung des zentralen Ringes. Bei den entsprechenden ortho-Verbindungen sollte das den Protonen in 3- und 5-Stellung entsprechende Dublett des AB-Spektrums sich bei höherem Feld im Bereich um 6 ppm befinden[25),28)]. Hiermit wird also die schon von W.Umbach[6)] vermutete para-Chinol-Struktur für das Reaktionsprodukt von

12a mit Methanol oder Natriummethylat bestätigt.

4a Addition in die para-Stellung

b) Reaktion von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Methanol/Natriummethylat (24)

Das in trockenem Äther suspendierte Salz 12c wird unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit mit einer 10 %-igen Natriummethylat-Lösung versetzt. Die tiefblaue Suspension wird grüngelb. Aus i-Propanol kristallisiert der reine Chinolmethyläther 11c (Ausbeute 79%).



12c 11c

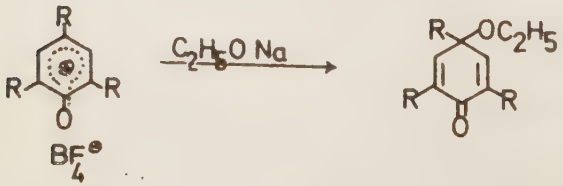
R = C_6H_4-OCH_3-(4)

Im NMR-Spektrum befindet sich das Signal der Methoxylprotonen bei 3,5 ppm und das der Phenyl-methoxyl-Protonen bei 3,8 ppm. Das IR-Spektrum zeigt eine Carbonyldoppelbande bei 6,0μ und 6,1μ (vgl.Abbild.5). Danach handelt es sich auch hier um den para-Chinol-methyläther. Der auf

unabhängigem Wege durch Oxydation von 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenol 9c mit Blei- oder Mangandioxyd in Methanol dargestellte Chinolmethyläther besitzt die gleichen Eigenschaften wie der aus dem Tetrafluoroborat durch nucleophile Addition von Methylat erhaltene Chinoläther 11c (25).

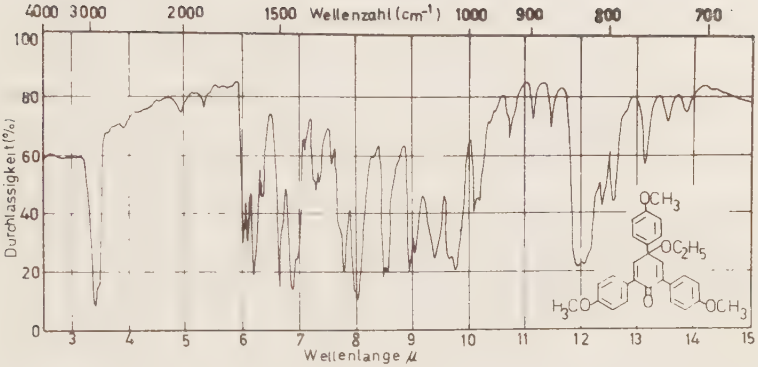
β) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Natriumäthylat/Äthanol (26)

Nach Zugabe einer 10 %-igen Natriumäthylatlösung zu dem in trockenem Äther suspendierten Tetrafluoroborat 12c entfärbt sich die blaue Suspension und man erhält den Chinoläthyläther 21 in Form gelblicher Kristalle, die bei 138-139° schmelzen. Das Molekulargewicht wurde massenspektroskopisch mit 456 bestimmt. Im IR-Spektrum findet man eine Doppelbande bei 6,0μ und 6,1μ. Hiernach und auf Grund des NMR-Spektrums steht der Äthoxyrest in der 4-Stellung.



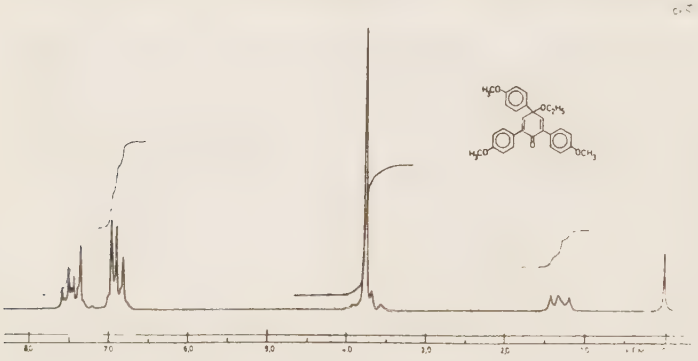
12c 21

R = C_6H_4-OCH_3-(4)



Abbild.16: IR-Spektrum von 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-4-äthoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) in Nujol

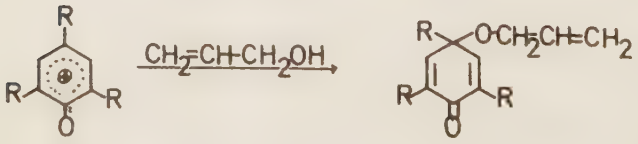
Das NMR-Spektrum zeigt zwischen 6,7 und 7,6 ppm das Multiplett der Phenylprotonen und der beiden Protonen in 3- und 5-Stellung des zentralen Rings. Bei 3,8 ppm liegt ein Singulett der Methoxyl-Protonen an den aromatischen Ringen. Obwohl sie sich nicht in gleicher chemischer Umgebung befinden, liefern diese Methoxyl-Protonen nur ein Signal. Dieses wurde auch bei anderen Verbindungen dieser Art wiederholt gefunden[29]. Das Quadruplett der CH_2-Gruppe des Äthoxyrestes fällt zum Teil unter das Singulett der Methoxyl-Protonen. Die Integrale zeigen das Verhältnis 14:11:3. Der auf unabhängigem Wege dargestellte para-Chinoläthyläther besitzt die gleichen Eigenschaften (27).



Abbild.17: NMR-Spektrum von 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-4-äthoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) in $DCCl_3$

γ) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Allylalkohol (28)

In analoger Weise habe ich das Tetrafluoroborat 12c mit Allylalkohol umgesetzt. Hierbei erhielt ich den relativ instabilen Chinolallyläther 22 in weissen Kristallen, die bei 157-160° schmelzen.

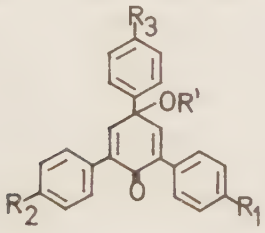


12c 22

R = C_6H_4-OCH_3-(4)

Das Molekulargewicht wurde massenspektroskopisch zu 468 bestimmt; das IR-Spektrum zeigte die Carbonyldoppelbande bei 6,0μ und 6,1μ. Stellt man den Allyläther über das Phenol 9c dar, so zeigt er dieselben Eigenschaften (29). Auch hier handelt es sich auf Grund des IR-Spektrums um den para-Chinoläther.

Alle die hier beschriebenen Chinoläther zeigen neben den NMR- und IR-spektroskopischen Charakteristika, wie aus Abbild.18 ersichtlich, ähnliche UV-Absorptionsspektren, welche den einheitlichen Aufbau bekräftigen:

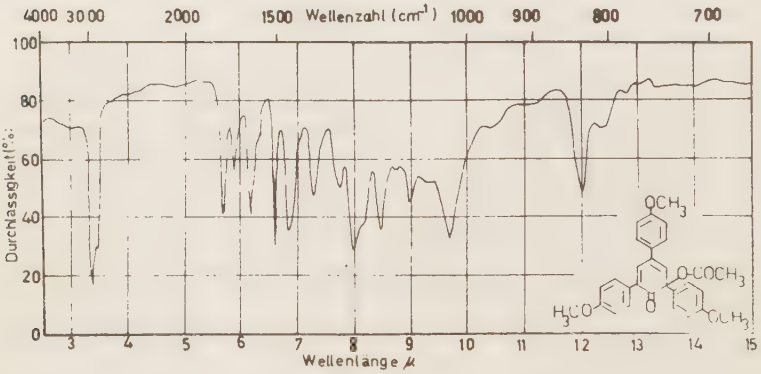


Abbild.18: UV-Absorptionsspektren der para-Chinoläther
(ε=Extinktionskoeffizient)

R_1	R_2	R_3	R'	λ_{max} (nm)	ε
H	H	OCH_3	H	280 275 230	7370 8260 27800
H	H	OCH_3	OCH_3	282 275 230	8050 8850 34700
OCH_3	OCH_3	H	OCH_3	315 228,5	4070 31300
OCH_3	OCH_3	OCH_3	OCH_3	316 235	4760 33500
OCH_3	OCH_3	OCH_3	OC_2H_5	315 235	2880 23400
OCH_3	OCH_3	OCH_3	$OCH_2CH=CH_2$	315 235	3880 30800

4b Addition in die ortho-Stellung

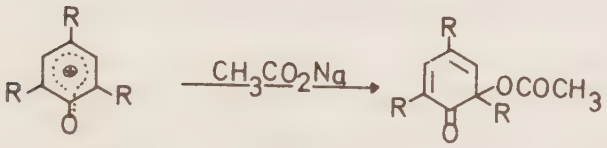
Oxydiert man das 2.4.6-Triphenyl-phenol mit aktivem Bleidioxyd in Eisessig oder nach der Methode von F.Wessely[24] mit Bleitetraacetat, so entsteht der ortho-Chinolessigsäureester[25]. Wird das 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenol 9c in dieser Weise umgesetzt, so erhält man das ortho-Chinolacetat 23 in Form gelblicher Kristalle, die bei 116-119° schmelzen (30). Das IR-Spektrum zeigt bei 5,7μ die Estercarbonylbande und bei 5,9μ die chinolide Carbonylschwingung.



Abbild.19: IR-Spektrum von 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-2-acetoxy-cyclohexadien-(3.5)-on-(1) in Nujol

Im NMR-Spektrum wird das Dublett der Protonen in 3- und 5-Stellung von dem breiten Phenylprotonenmultiplett verdeckt. Die Zuordnung kann somit nur in Analogie zu den Ergebnissen bei den unsubstituierten 2.4.6-Triphenyl-chinolverbindungen durch das IR-Spektrum getroffen werden.

Dasselbe ortho-Chinolacetat erhielt ich auch durch Umsetzung des 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborats 12c mit Natriumacetat (31).



12c 23

R = C_6H_4-OCH_3-(4)

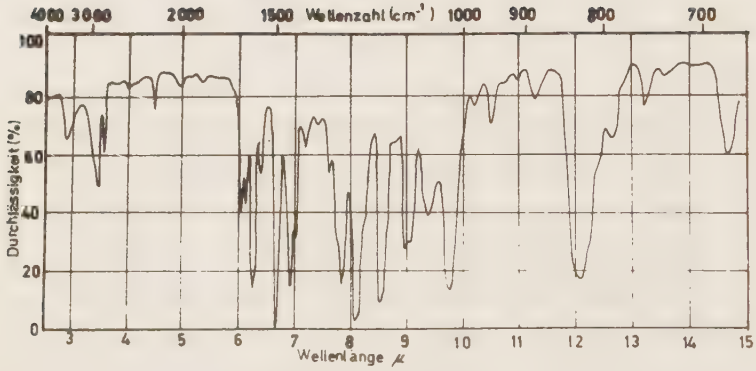
Hierzu wird das Tetrafluoroborat 12c in trockenem Äther/Acetonitril gelöst und unter Stickstoff, Ausschluss von Feuchtigkeit, geschützt vor direkter Lichteinstrahlung, mit wasserfreiem Natriumacetat gerührt. Das Chinolacetat fällt in gelblichen Kristallen aus, die bei 117-120° schmelzen. IR-und NMR-Spektrum sind identisch mit denen des unabhängig dargestellten Acetats. Mit 70 %-iger Perchlorsäure wird das blaue Salz des Phenoxy-Kations 12c zurückerhalten. Nach diesem Ergebnis scheint also die Addition von Alkoholat stets an C_4, die von Acetat jedoch an C_2 zu erfolgen. Vermutlich handelt es sich hierbei um Reaktionen, die zu den thermodynamisch stabilen Endprodukten führen, obwohl nicht einzusehen ist, warum bei den Äthern die para-Derivate, bei den Estern dagegen die ortho-Derivate die stabilen Endprodukte

sind. In der 2.4.6-Triphenyl-Reihe konnte H.Perst beide isomeren Ester darstellen. Er fand, dass sich das farblose para-Chinolacetat beim Erhitzen in Toluol quantitativ in das gelbe, stabile ortho-Chinolacetat umwandelt[25]. Bei Reaktionen mit einigen anderen Nucleophilen wurde nur das Salz des Phenoxy-Kations 12c verwendet, da dieses wegen seiner Beständigkeit und seines relativ niedrigen Oxydationspotentials mir am geeignetesten erschien. Jedoch konnte ich sowohl bei der Umsetzung mit Sulfid als auch mit Rhodanid lediglich das Reduktionsprodukt, 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenol 9c, isolieren. Es entsteht in guter Ausbeute. Wird das Tetrafluoroborat 12c in trockenem Acetonitril gelöst und nach Zugabe von wasserfreiem Kaliumcyanid unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluss gerührt, so entsteht in 90 % das Phenol 9c. Ein Cyanidadditionsprodukt wurde nicht gebildet (32). Da die Reaktionslösung wegen der Schwerlöslichkeit des Kaliumcyanids in Acetonitril heterogen war und es zweiunddreissig Stunden dauerte, bis die blaue Farbe verschwunden war, konnte ihr Verlauf nicht näher untersucht werden. Insbesondere liess sich nicht feststellen, ob bei der Reaktion, die unter Oxydation des Cyanid-Ions und Reduktion des Kations zum Phenol verlaufen muss, Zwischenprodukte gebildet werden. Ich habe daher versucht, durch Verwendung von Silbercyanid und des Chlorid-Ions als Gegenion zum Phenoxy-

Kation 12c die Reaktion so zu lenken, dass eine Cyanid-additions-Verbindung gebildet wird.

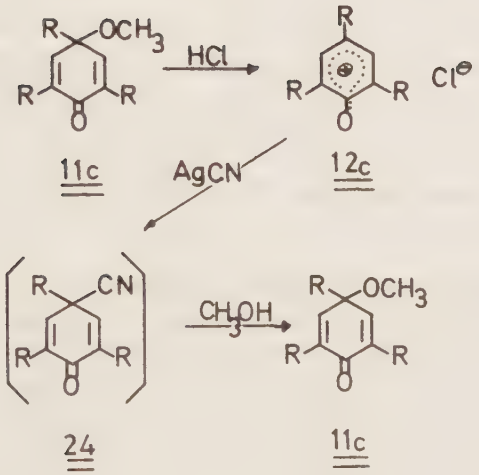
4c Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-chlorid mit Silbercyanid

Zunächst habe ich versucht, ein Phenoxy-carbonium-chlorid herzustellen. Hierzu habe ich in die benzolische Lösung von 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nach kurzer Zeit fiel ein tiefblauer Niederschlag aus, der in einem Gemisch aus trockenem Äther/Benzol/Acetonitril gelöst wird. Die tiefdunkelgrüne Lösung wird dann mit festem Silbercyanid versetzt und unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit gerührt. Hierbei färbt sich die Lösung orange. Das ausgefallene Silberchlorid und das restliche Silbercyanid werden abgesaugt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein orangefarbenes Öl (33), dessen IR-Spektrum bei 4,5μ eine Cyanidbande, sowie bei 6,0μ und 6,1μ die Carbonyldoppelbande der para-Chinole zeigt. Das Spektrum ist denen der früher besprochenen para-chinoliden Verbindungen sehr ähnlich.



Abbild.20: IR-Spektrum des instabilen Cyano-chinols 24 in Nujol

Lässt man das Öl für kurze Zeit an der Luft stehen, so riecht es stark nach Blausäure, färbt sich dunkelbraun und zeigt im IR-Spektrum keine Nitrilbande mehr, dafür bei 2,9 μ eine Hydroxyl-Bande. Nach diesem Befund scheint sich also unter diesen Bedingungen tatsächlich zunächst ein Cyan-substituiertes para-Chinol-Derivat zu bilden. Es ist aber so unbeständig, dass es schon an der Luft zersetzt wird. Ich habe daher bei der Wiederholung des Versuchs das cyanidhaltige orangefarbene Öl unter Ausschluss von Feuchtigkeit mit absolutem Methanol versetzt. Nach kurzer Zeit kristallisierte eine gelbliche Verbindung aus, die das gleiche IR-Spektrum und denselben Schmelzpunkt wie der Chinolmethyläther 11c besitzt (34).



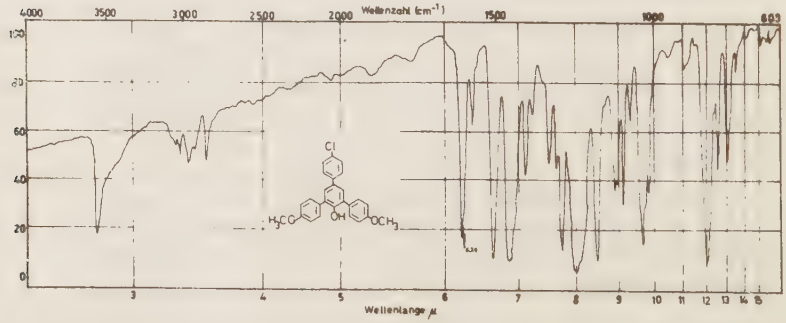
R = C_6H_4-OCH_3-(4)

Dieses Ergebnis lässt sich wohl nur so denken, dass sich zunächst tatsächlich das empfindliche para-Cyano-chinol 24 gebildet hat, das dann durch das zugesetzte Methanol in den stabilen Chinolmethyläther 11c und Blausäure umgewandelt wird.

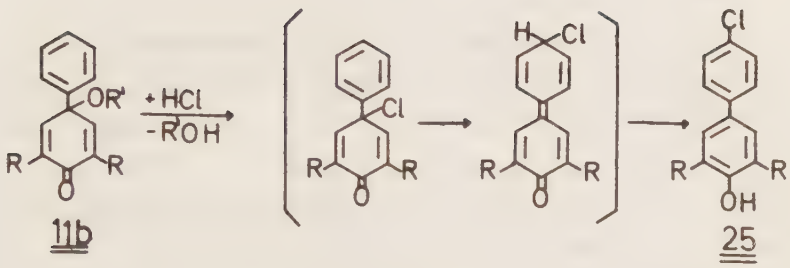
Die oben beschriebene Synthese des 2.4.6-Trimethoxy-phenyl-phenoxy-chlorids 12c ist von besonderem Interesse, weil hier erstmalig ein Phenoxy-carbonium-Salz mit einem nichtkomplexen Anion hergestellt wurde. Offenbar ist das Chlorion nicht nucleophil genug, um sich an das sehr stabile Kation zu einem Chlorchinol-Derivat zu addieren. Es müsste sonst die tiefblaue Farbe verschwin-

den. Halogenchinole, wie 2.4.6-Tri-brom-4-methyl-chinol, das von K.Fries und G.Oehmke[30] dargestellt wurde oder 4-Chlor-2.4.6-tris-tert.butyl-chinol, das E.Müller und Mitarbeiter[31] erhalten haben, sind nur schwach gelb bis höchstens orange. Das gleiche trifft für die anderen hier beschriebenen oder schon früher erhaltenen Chinol-Derivate mit Arylresten als Substituenten zu.

Als ich versuchte, auch 2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) 11b mit Chlorwasserstoffgas in das zugehörige Phenoxy-carbonium-chlorid überzuführen, erhielt ich keine blaue Lösung und keinen tieffarbigen Niederschlag. Es entsteht vielmehr 2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-(4-chlor-phenyl)-phenol 45 (R=C_6H_4-OCH_3-(4)). Es bildet farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 107-108° (35).



Abbild.21: IR-Spektrum von 2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-(4-chlor-phenyl)-phenol in KBr

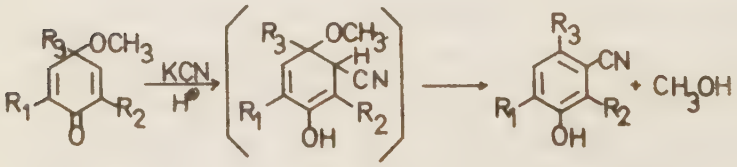


11b 25

R = C_6H_5 bzw. C_6H_4-OCH_3-(4) ; R' = CH_3

Die überraschende Reaktion, bei der die freie para-Stellung des Phenylrestes an C_4 durch Chlor substituiert wird, wobei gleichzeitig das Phenoxy-carbonium-Kation zum Phenol reduziert wird, ist im Prinzip schon von K.Schlömer[9] aufgefunden worden. Er fand nämlich, dass 2.4.6-Triphenyl-4-äthoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in 2.6-Diphenyl-4-(4-chlor-phenyl)-phenol übergeht[32]. Ob dabei zwischendurch das 4-Chlor-chinol-Derivat entsteht, konnte nicht nachgewiesen werden. Man kann sich aber vorstellen, dass ein solches Chinol-Derivat ein Chloratom enthält, das leicht als Chlor-Kation zu reagieren vermag. Dabei ist es nicht zu entscheiden, ob im Sinne der oben stehenden Formeln eine intramolekulare Umlagerung oder eine intramolekulare elektrophile Substitution erfolgt, wobei das Cyclohexadienon-Derivat durchlaufen werden könnte, das sich sehr rasch durch Protonenwanderung in das Chlorphenol 25 umlagern könnte.

In ähnlicher Weise hat K.Schlömer[9] auch gefunden, dass 2.4.6-Triphenyl-phenol durch Brom in ausgezeichneter Ausbeute 2.6-Diphenyl-4-(4-brom-phenyl)-phenol liefert. Auch hier kann man annehmen, dass zunächst ein 4-Brom-chinol-Derivat entsteht, das dann in der gleichen Weise wie oben beschrieben in das Bromphenol übergeht. Natürlich ist auch eine unmittelbare Substitution des 2.4.6-Triphenyl-phenols durch Brom in der reaktionsfähigen para-Stellung des Phenylrestes an C_4 möglich.
Lässt man die Chinoläther 11a-c in der Siedehitze mit Kaliumcyanid reagieren, so entstehen durch 1.4-Addition die entsprechenden 3-Cyano-phenole 26a-c (36),(37),(38). Ähnliche Ergebnisse haben auch F.Wessely[33] und K.H.Müller[4] mit 2.4.6-Alkyl-bzw. Aryl-substituierten Cyclohexadienonen erhalten.



11a-c 26a-c

a $R_1=R_2=C_6H_5$ $R_3=C_6H_4-OCH_3-(4)$

b $R_1=R_2=C_6H_4-OCH_3-(4)$ $R_3=C_6H_5$

c $R_1=R_2=R_3=C_6H_4-OCH_3-(4)$

Die IR-Spektren zeigen bei 2,85 μ die Hydroxyl- und bei 4,5 μ die Nitril-Bande. In den NMR-Spektren liegen die Methoxylprotonen bei 3,9 ppm und das phenolische Proton bei 5,4 ppm.

4d Umsetzung mit Phosphorverbindungen

Ein nucleophiler Angriff am Sauerstoffatom der Phenoxy-Kationen sollte bei Nucleophilen begünstigt sein, die sich dadurch auszeichnen, dass sie besonders leicht mit einem Sauerstoffatom reagieren. Hierzu habe ich Verbindungen des dreibindigen Phosphors und zwar sowohl Ester der Phosphorigen Säure als auch Triphenylphosphin eingesetzt. Beide sollten ausreichend nucleophil sein.

α) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Dialkyl-phosphiten

Wird zu einer Lösung des Tetrafluoroborats 12c in trockenem Acetonitril unter Feuchtigkeitsausschluss Diäthyl-phosphit getropft, so ist auch nach mehreren Minuten keine sichtbare Reaktion zu beobachten. Nach längerer Zeit färbt sich die Lösung dunkelbraun. Entfernt man das Lösungsmittel, so verbleibt ein rotbrauner amorpher Rückstand, aus dem sich ein hoher Anteil Phenol 9c isolieren lässt. Die Reaktion wurde mit dem Natriumsalz des Diäthyl-phosphits wiederholt.

Doch konnte auch bei dieser Reaktion nur das Phenol 9c zu 82 % isoliert werden. Schliesslich wurde das weniger säureempfindliche Di-n-butyl-phosphit in Form seines Natriumsalzes eingesetzt, das sich zudem in n-Hexan löst[34),35)]. Auch hier entstand das Phenol 9c in 80 %-iger Ausbeute (39). Die hohen Ausbeuten an Phenol stehen im Einklang mit den Ergebnissen von B.Miller[36)], der fand, das Diäthylphosphit beispielsweise auch gegenüber den 2.4.6-Tri-alkyl-4-brom-cyclohexadienonen als Reduktionsmittel wirkt. In hohen Ausbeuten entstehen die entsprechenden Phenole. Die Nucleophilie der Dialkylphosphite ist nur sehr schwach, da das Tautomeriegleichgewicht zwischen den Formen des dreibindigen und fünfbindigen Phosphors ganz auf der Seite des fünfbindigen Phosphors liegt[37)]. F.Ramirez[38)] erhielt bei der Umsetzung von Chinonen mit Trialkylphosphiten die biologisch interessanten Dialkyl-aryl-phosphate. Trialkylphosphite reagieren nach Untersuchungen von B.Miller[36)] mit 2.4.6-Tribrom-4-methyl-cyclohexadienonen augenblicklich und in hohen Ausbeuten ebenfalls zu den Dialkyl-aryl-phosphaten.

β) Reaktion des 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborats mit Triäthylphosphit (40)

Als ich zu dem in trockenem Äther/Acetonitril gelösten

Tetrafluoroborat 12c unter Feuchtigkeitsausschluss frisch destilliertes Triäthylphosphit zutropfen liess, trat nach etwa fünf Minuten eine Aufhellung der Lösung ein. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhielt ich ein orangefarbenes bis hellbraunes Öl, das sehr stark nach Phosphorigsäurediäthylester roch. Das Dünnschichtchromatogramm zeigte neben Phenol 9c mehrere andere Produkte. Das Phenol wurde zu 80 % d.Th. isoliert, daneben fand ich noch Diäthyläphosphit und Zersetzungsprodukte des Triäthylphosphits. Es hatte also auch hier keine Addition sondern wieder nur ein Redoxprozess stattgefunden. Der Grund für diese Abweichung dürfte im hohen Oxydationspotential des Phenoxy-carbonium-salzes aber auch in der ausserordentlichen Säureempfindlichkeit des Triäthylphosphits liegen. Man kann nämlich selbst durch sehr sorgfältiges Auswaschen des Salzes nicht alle Säurespuren beseitigen, zumal schon Spuren von Wasser die Hydrolyse des Salzes und damit eine stark saure Reaktion hervorrufen. Da Triäthylphosphit in Gegenwart von Säuren sehr leicht zu Diäthylphosphit hydrolysiert wird und dieses wie oben beschrieben als Reduktionsmittel wirken kann, scheint die uneinheitliche und komplexe Reaktion verständlich. Bei der Umsetzung des Triäthylphosphits mit dem 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-

chlorid verlief die Reaktion in der analogen Weise. Auch hier wurde mit guten Ausbeuten das Phenol 9c gebildet; es konnte kein Produkt nachgewiesen werden, das nach einer Arbusow-Reaktion entstanden sein könnte.

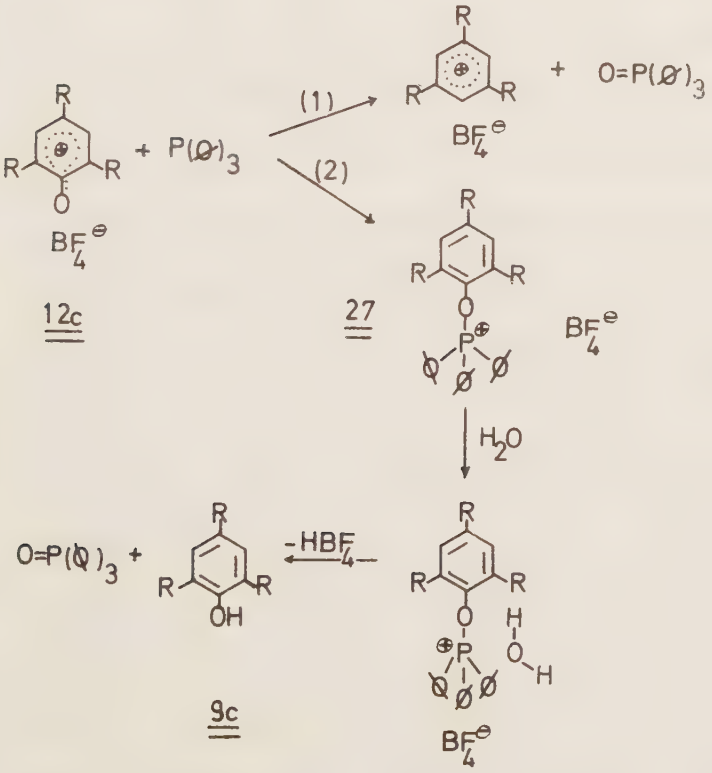
γ) Reaktionen der Phenoxy-carbonium-Salze mit Triphenylphosphin

Nachdem sich gezeigt hatte, dass die Phosphite wegen ihrer Säureempfindlichkeit und leichten Oxydierbarkeit sich nicht an die Phenoxy-carbonium-Ionen addieren, versuchte ich, das Tetrafluoroborat 12c mit Triphenylphosphin umzusetzen.

Reaktion des 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborats mit Triphenylphosphin (41)

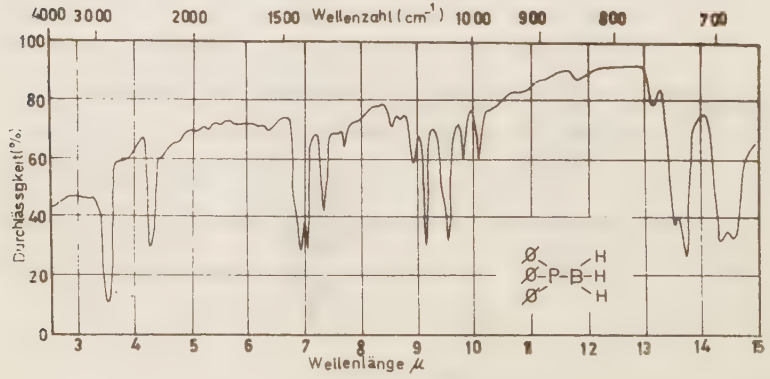
Hierzu suspendierte ich das Tetrafluoroborat 12c in trockenem Äther. Bei Zugabe von Triphenylphosphin entfärbte sich die blaue Suspension. Ich versetzte mit Acetonitril und Wasser. Die wässrige Phase zeigte einen p_H-Wert von etwa 3. In der ätherischen Schicht lässt sich im Dünnschichtchromatogramm Phenol 9c, Triphenylphosphinoxyd und das im geringen Überschuss zugesetzte Triphenylphosphin nachweisen.

Für das Entstehen des Triphenylphosphinoxyds gibt es zwei Möglichkeiten, wenn man berücksichtigt, dass die Reaktion unter Stickstoff ausgeführt wurde und so der Sauerstoff des Triphenylphosphinoxyds nicht vom Luftsauerstoff kommen kann.

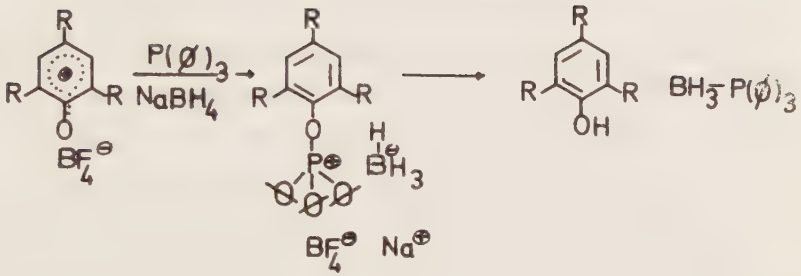


R = C_6H_4-OCH_3-(4)

Um zwischen Weg (1) und (2) zu entscheiden, habe ich das Reaktionsgemisch mit Natriumborhydrid umgesetzt. Es ist bekannt, dass Borwasserstoff mit Phosphinen stabile Verbindungen des Typs $H_3B\text{-}PR_3$ liefert[39),40)]. Im einzelnen habe ich den Versuch wie folgt ausgeführt (42): Zu der Lösung des Tetrafluoroborats 12c in einem Gemisch von trockenem Acetonitril und Äther wird Triphenylphosphin gegeben. Nach dem Farbumschlag der Lösung wird Natriumborhydrid zugesetzt. Die gelbe Lösung wird noch einige Minuten unter Stickstoff gerührt. Das Dünnschichtchromatogramm zeigt nach Entfernen des Lösungsmittels drei Substanzen. Phenol 9c und Triphenylphosphin, das im geringen Überschuss zugegeben wurde, sowie eine farblose Verbindung. Sie bildet Kristalle vom Schmelzpunkt 182-184°. Ihr Molgewicht, massenspektroskopisch bestimmt, beträgt 275; das IR-Spektrum zeigt bei 4,2 μ eine starke Bande.



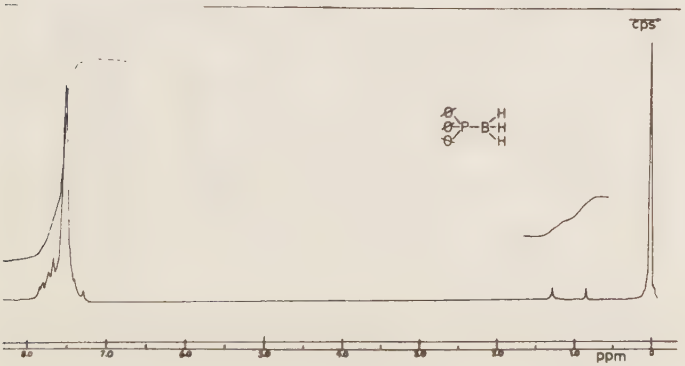
Abbild.22: IR-Spektrum von $H_3B\text{-}P(C_6H_5)_3$ in Nujol



12c 27 9c 28

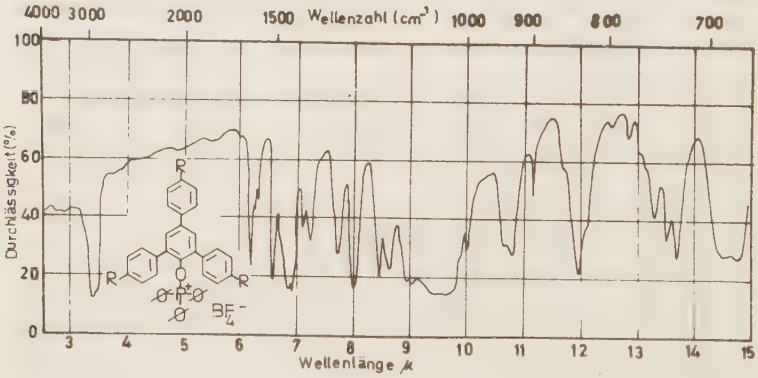
R = C_6H_4-OCH_3-(4)

Im NMR-Spektrum liegt das Phenylprotonen-Multiplett bei 7,5 ppm, die am Bor befindlichen Protonen geben ein Dublett bei 0,8 und 1,2 ppm. Die Integrale zeigen ein Verhältnis von 15:3. Diese Ergebnisse sprechen für den oben angenommenen Reaktionsverlauf, wobei über das Zwischenprodukt 27 mit $NaBH_4$ 9c und 28 entstanden sind. 28 ist iden-



Abbild.23: NMR-Spektrum von H_3B-$P(C_6H_5)_3$ in $DCCl_3$

tisch mit dem von R.A.Baldwin[41] auf anderem Wege gewonnenen Triphenylphosphinboran. Die bisherigen Ergebnisse schliessen noch nicht aus, dass Triphenylphosphin nicht an das Sauerstoffatom sondern an ein C-Atom an C_2 bzw. C_4 des zentralen Phenylringes addiert wurde. Denn auch hier könnten bei der Umsetzung mit Natriumborhydrid die gleichen Endprodukte entstehen. Ich habe daher das Reaktionsgemisch aus dem Salz des Phenoxy-Kations und Triphenylphosphin sofort nach der Entfärbung der Reaktionslösung IR-spektroskopisch untersucht. Es fanden sich weder die Carbonyl- noch die Hydroxyl-Banden. Das Fehlen der Hydroxylbande zeigte, dass kein Redoxprozess stattgefunden hatte, das Fehlen der Carbonylbande, dass kein Chinol-Derivat vorlag.



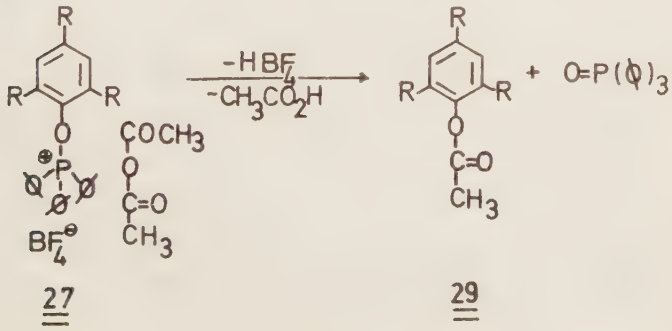
R = C_6H_4-OCH_3-(4)

Abbild.24: IR-Spektrum von 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenyl-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborat in Nujol

Das Phosphoniumsalz konnte ich isolieren, als ich das Salz des Phenoxy-Kations in trockenem Äther suspendierte und unter Feuchtigkeitsausschluss äquivalente Mengen Triphenylphosphin hinzufügte (43). Es zersetzt sich in einem Bereich von 120-150°. Durch Wasser/Methanol wird es zum Phenol 9c und Triphenylphosphinoxyd hydrolysiert.

Spaltung des Phosphoniumsalzes 27 mit Acetanhydrid (44)

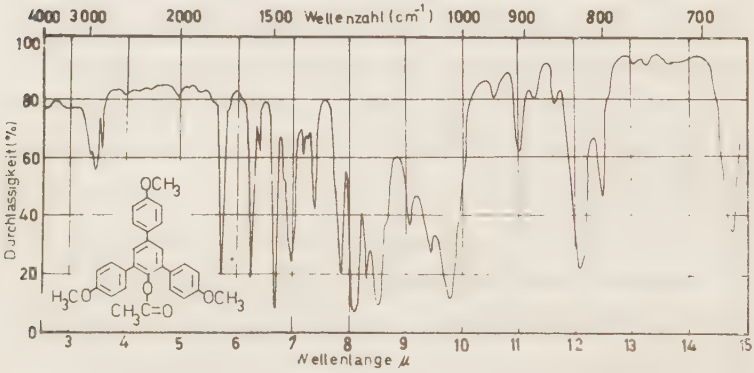
Das Tetrafluoroborat 12c wird in trockenem Äther suspendiert und mit einer äquivalenten Menge Triphenylphosphin versetzt. Nach Entfärbung des Reaktionsgemisches wird ein Überschuss an Acetanhydrid und etwas Natriumacetat zugegeben und zwei Stunden auf 60-80° erwärmt. Danach versetzt man mit Wasser und Benzol und arbeitet auf.



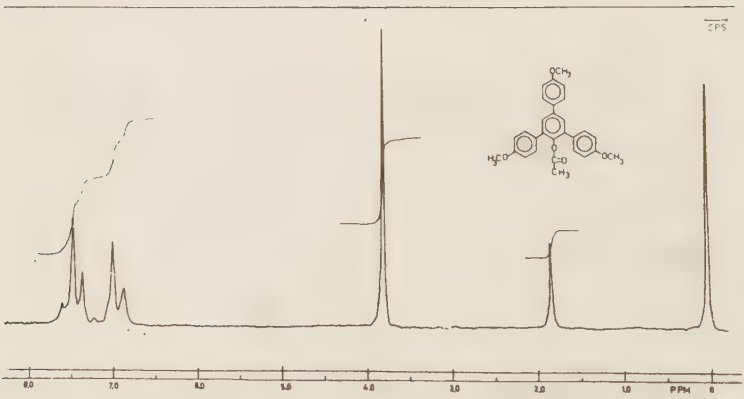
27 29

R = C_6H_4-OCH_3-(4)

Man erhält farblose Kristalle des Acetats 29 vom Schmelzpunkt 144-145°. Im IR-Spektrum liegt die Estercarbonylbande bei 5,7 μ .



Abbild.25: IR-Spektrum des Acetats 29 in Nujol



Abbild.26: NMR-Spektrum des Acetats 29 in $DCCl_3$

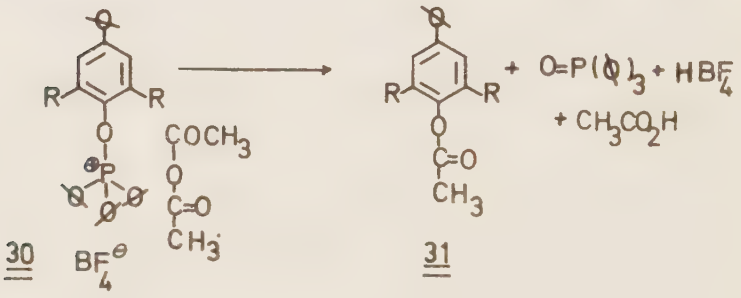
Im NMR-Spektrum liegen die Methoxylprotonen der drei peripheren Phenylringe in einem Singulett bei 3,8 ppm, die Methylprotonen der Acetoxygruppe bei 1,8 ppm und das Phenylprotonenmultiplett zwischen 6,9 bis 7,6 ppm. Die Integrale verhalten sich wie 14:9:3. Das Acetat 29 wurde auf unabhängigem Wege über das Phenol 9c dargestellt (45). Die spektroskopischen Daten und der Schmelzpunkt stimmen überein.

Umsetzung des 1-Oxo-2.6-bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborats mit Triphenylphosphin und Natriumborhydrid (46)

Nach den Ergebnissen bei dem Tetrafluoroborat 12c sollten die Umsetzungen auch mit dem Salz 12b durchgeführt werden. Suspendiert man das 1-Oxo-2.6-bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat in trockenem Äther und gibt die äquivalente Menge Triphenylphosphin hinzu, so wird der blaue Niederschlag innerhalb kurzer Zeit weiss. Mit trockenem Acetonitril gibt es eine gelbliche Lösung, die im IR-Spektrum weder eine Hydroxyl- noch Carbonylbande, aber zwischen 9 bis 10 μ die breite BF_4-Bande besitzt. Nach Zugabe von Natriumborhydrid lässt man noch eine halbe Stunde rühren, dann arbeitet man auf. Dünnschichtchromatographisch lassen sich Phenol 9c und

das Additionsprodukt 28 nachweisen und in Ausbeuten von 84 % und 86,5 % isolieren.

Spaltung des Phosphoniumsalzes 30 mit Acetanhydrid (47)



30 $BF_4^{\ominus}$ 31

R = C_6H_4-OCH_3-(4)

Das Tetrafluoroborat 12b wird wie in dem vorangegangenen Versuch in trockenem Äther mit Triphenylphosphin umgesetzt, das ausfallende Phosphoniumsalz 30 in trockenem Acetonitril gelöst und die gelbe Lösung mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat zwei Stunden auf 70-90° erwärmt. Danach wird Wasser zugesetzt und mit Benzol extrahiert. Beim Abdampfen bilden sich farblose Kristalle des Acetats 31 vom Schmelzpunkt 120-122°. Im IR-Spektrum erscheint die Carbonylbande bei 5,8 μ . Das NMR-Spektrum zeigt im Verhältnis 15:6:3 für die Phenylprotonen ein Multiplett bei 6,8 bis 7,6 ppm, für die Methoxylprotonen

der Acetoxygruppe ein Singulett bei 1,8 ppm und ein weiteres Singulett bei 3,75 ppm für die Methoxylprotonen der peripheren Phenylringe. Zum Vergleich wurde das Acetat 31 unabhängig dargestellt (48). Die Substanzen sind identisch.

Spaltung des Phosphoniumsalzes 30 mit Wasser (49)

Das in trockenem Äther suspendierte Tetrafluoroborat 12b wird wie schon beschrieben mit Triphenylphosphin versetzt und das ausfallende weisse Phosphoniumsalz 30 in trockenem Acetonitril gelöst. Nach Zusatz von Wasser wird mit Benzol extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das anfallende Öl chromatographiert. Phenol 9c und Triphenylphosphinoxyd werden in guten Ausbeuten von 86 % bzw. 79 % isoliert.

IV. Zusammenfassung

Die tiefblauen Salze von 2.4.6-arylsubstituierten Phenoxy-carbonium-Ionen, die erstmals W.Umbach erhalten hatte, sollten sich gegenüber Nucleophilen wie ambidente Kationen verhalten. Es ist mir gelungen, dieses ambidente Verhalten nachzuweisen.

Bei der Umsetzung mit Alkoholaten entstehen die para-substituierten Chinoläther, mit Acetat-Ionen dagegen entsteht das an C_2 substituierte Chinolacetat. Die Konstitutionsbeweise wurden in Analogie zu Untersuchungen von H.Perst spektroskopisch in erster Linie durch die IR- und NMR-Spektren geführt. Triphenylphosphin dagegen wird an den Sauerstoff unter Bildung eines Triphenyl-phenoxy-phosphoniumsalzes addiert, bei dem durch IR-Spektroskopie keine Carbonylgruppe nachgewiesen werden kann. Es wird durch Wasser zu Triphenylphosphinoxyd und Phenol, durch Acetanhydrid zu Triphenylphosphinoxyd und Phenolacetat und durch Natriumborhydrid zu Triphenylphosphin-boran und Phenol gespalten.

Ein Angriff eines Nucleophils an der Methoxylgruppe in 4'-Stellung des Anisylrestes an C_4 konnte nicht nachgewiesen werden. Die methoxylierten Phenoxy-carboniumsalze sind also keine Alkylierungsmittel.

Die meisten Nucleophile reagieren allerdings mit den

Phenoxy-carbonium-Ionen in anderer Weise: Sie werden nicht addiert sondern oxydiert, wobei das dem Phenoxy-carbonium-Ion entsprechende Phenol entsteht. Eine Zwischenstellung scheint die Cyangruppe einzunehmen, die unter besonderen Bedingungen (2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenoxy-carbonium-chlorid mit Silbercyanid) ein sehr empfindliches Zwischenprodukt liefert, das als ein 4-Cyan-chinol-Derivat anzusehen ist. Es wird sehr leicht durch Wasser zersetzt, wobei durch einen Redoxprozess 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenol entsteht. Möglicherweise wird hierbei ein Teil des Cyanids zum Dicyan oxydiert.

B EXPERIMENTELLER TEIL

(1) Disproportionierung von 2.4.6-Triphenyl-phenol

200 mg (0,6 mMol) 2.4.6-Triphenyl-phenoxyl werden in 30 ml Benzol gelöst. Man fügt 5 ml 70 %-ige Perchlorsäure hinzu, schüttelt mehrere Male durch und trennt schnell die Phasen. Die organische Phase wäscht man zweimal mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Benzols erhält man 80 mg 2.4.6-Triphenyl-phenol, das dünnschichtchromatographisch rein ist. Dieses entspricht einer Ausbeute an Phenol 6 von 80 % d.Th. Andere Reaktionsprodukte liessen sich nicht in reiner Form isolieren.

(2) 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-hexachloroantimonat

600 mg (1,4 mMol) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) werden in 40 ml trockenem Methylenchlorid gelöst. Zu der stark gerührten Lösung tropft man unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit 0,8 g (2,7 mMol) in 10 ml trockenem Methylenchlorid gelöstes Antimonpentachlorid hinzu. Das schwarzblaue Salz des Phenoxy-Kations 12c fällt aus. Man lässt noch eine Stunde im Eisbad stehen, danach saugt man das Salz unter Stickstoff ab. Da sich das Hexachloroantimonat in geringen Mengen in Methylenchlorid löst, ist das Filtrat tiefdunkelgrün gefärbt. Mit trockenem Äther wird bis zur Farblosigkeit des Filtrats gewaschen und dann unter Stickstoff trocken gesaugt. Das Salz zersetzt sich im Bereich von 100-120°.

Ausbeute : 700 mg = 69 % d.Th.

Analyse : $C_{27}H_{23}O_4SbCl_6$ (745,95)

Einwaage : 3,495 mg 5,654 mg CO_2 1,110 mg H_2O

Berechnet : 43,48 % C 3,08 % H

Gefunden : 44,15 % C 3,55 % H

(3) 1-Oxo-2.6-bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-2.5-cyclohexadienylium-hexachloroantimonat

1 g (2,4 mMol) 2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) wird in 50 ml trockenem Methylenchlorid gelöst. In einer Rührfritte gibt man wie unter (2) beschrieben tropfenweise 0,87 g (2,9 mMol) in 15 ml trockenem Methylenchlorid gelöstes Antimonpentachlorid zu der unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluss gerührten Lösung hinzu. Das tiefblaue Salz des Phenoxy-Kations 12b fällt aus. Es wird abgesaugt und mit trockenem Äther mehrmals gewaschen. Das Salz löst sich beträchtlich in Methylenchlorid. Eine Verbrennungsanalyse konnte nicht durchgeführt werden, da das Hexachloroantimonat zu hydrolyseempfindlich ist und sich schon nach etwa zehn Minuten zersetzt.

Ausbeute : 580 mg = 30 % d.Th.

(4) Alkylierungsversuch des 2.6-Dimethyl-γ-pyrons durch das 1-Oxo-2.6-diphenyl-4-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat

400 mg (1,05 mMol) Chinolmethyläther 11a werden in einer Rührfritte unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtig-

keit in trockenem Äther gelöst und durch tropfenweise Zugabe von ätherischer Tetrafluoroborwasserstoffsäure das Tetrafluoroborat des Phenoxy-Kations 12a ausgefällt. Man lässt eine halbe Stunde im Eisbad stehen und saugt dann ab. Das Salz wird bis zur Farblosigkeit des Filtrats mit trockenem Äther gewaschen und dann in trockenem Methylenchlorid gelöst. Es werden 130 mg (1,05 mMol) 2.6-Dimethyl-γ-pyron hinzugegeben und eine halbe Stunde gerührt. Hierbei findet keine sichtbare Reaktion statt, die tiefblaue Reaktionslösung wird nicht entfärbt. Erst nach Zugabe von 1,5 g 2.6-Dimethyl-γ-pyron tritt nach fünfzehn Minuten eine allmähliche Entfärbung der Reaktionslösung ein, wobei ein schmutziges Rotbraun entsteht. Die Lösung wird abgesaugt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man eine dunkelbraune kristalline Substanz, die mit Äther gewaschen weiss wird. Die noch dreimal mit kaltem Äther gewaschenen Kristalle schmelzen bei 130-132°. Sie zeigen im Dünnschichtchromatogramm den gleichen R_f-Wert wie das 2.6-Dimethyl-γ-pyron, auch das IR-Spektrum stimmt mit dem des 2.6-Dimethyl-γ-pyrons überein. Das eingesetzte 2.6-Dimethyl -γ-pyron wird praktisch quantitativ zurückgewonnen (1,6 g). Das Dünnschichtchromatogramm des Filtrats zeigt mindestens fünf Substanzen. Lässt man eine Probe des Salzes 12a zehn Minuten an der Luft liegen und löst dann in Benzol, so erhält man ein Dünnschichtchromatogramm, das dem des Filtrats sehr ähnlich ist. Demnach handelt es sich bei beiden Umsetzungen um die gewöhnlichen und recht komplexen

Zersetzungsprodukte des instabilen Salzes des Phenoxy-Kations 12a, nicht jedoch um Produkte, die durch eine Methyl-Kation-Abspaltung entstanden sind.

(5) Ätherspaltung des Phenols 9a mit Bortribromid

500 mg (1,4 mMol) Phenol 9a werden in 10 ml trockenem Methylenchlorid (über Al_2O_3 bas. Aktivitätsstufe 1 getrocknet) unter Feuchtigkeitsausschluss gelöst und auf -70°C in Methanol/Trockeneis abgekühlt. Es werden 0,35 ml (3,66 mMol) Bortribromid zugetropft. Die klare rotbraune Lösung wird zwei Stunden bei -70°C gerührt; danach lässt man auf Zimmertemperatur erwärmen. Mit 2n Natronlauge wird vorsichtig hydrolysiert, danach mit 2n Salzsäure wieder angesäuert. Die wässrige Lösung wird mit Äther extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbliches Öl, aus dem sich nach zwei Stunden in wenig Benzol weisse, feine Kristalle bilden, die bei 174-176° schmelzen.

Ausbeute	: 350 mg = 73 % d.Th.		
Analyse	: $C_{24}H_{18}O_2$	(338,38)	
Einwaage	: 4,261 mg	13,222 mg CO_2	2,075 mg H_2O
Berechnet	: 85,18 % C	5,36 % H	
Gefunden	: 84,98 % C	5,47 % H	

(6) Oxydation zum 2.6-Diphenyl-diphenochinon

100 mg (0,29 mMol) des oben beschriebenen 2.6-Diphenyl-4-(4-Hydroxy-phenyl)-phenols werden in 30 ml Benzol gelöst und mit 1,5 g Bleitetraacetat versetzt. Die tiefrote Lösung wird zehn Minuten gerührt, dann filtriert und zweimal über SiO_2 mit Benzol chromatographiert. Der gelbe Vorlauf wird von der roten Hauptfraktion abgetrennt. Diese wird eingedampft, nochmals in Benzol aufgenommen und mit 2n Salzsäure geschüttelt. Nach Waschen und Trocknen über Natriumsulfat wird das Benzol entfernt. Das Diphenochinon konnte nicht kristallin gewonnen werden. Es stellt eine tiefdunkelrote amorphe Substanz dar.

Ausbeute : 90 mg = 90 % d.Th.

(7) 2.6-Diphenyl-4-(4-hydroxy-phenyl)-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1)

400 mg (1,2 mMol) Diphenochinon 13 werden unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit in trockenem Methylenchlorid gelöst und tropfenweise mit ätherischer Tetrafluoroborwasserstoffsäure versetzt. Die Lösung färbt sich tiefblau und das Salz 16 fällt aus. Zu diesem Reaktionsgemisch wird tropfenweise absolutes Methanol gegeben. Die danach rotbraune Lösung wird neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert der Chinolmethyläther aus Methanol in Form gelblicher Kristalle, die bei 166-168° schmelzen.

Ausbeute : 280 mg = 64 % d.Th.

Die Bestimmung des Molekulargewichts durch das Massenspektrum ergab: 368

Analyse[+]	:	$C_{25}H_{20}O_3$	(368,4)
Berechnet	:	81,50 % C	5,47 % H
Gefunden	:	81,76 % C	5,52 % H

(8) Dimethoxy-carbonium-hexachloroantimonat des Orthokohlensäuremethylesters[13]

2,1 g (0,02 mMol) Orthokohlensäuremethylester in 25 ml trockenem Methylenchlorid werden auf -70°C abgekühlt und dann zu 12 g (0,03 mMol) $SbCl_5$ in einer Rührfritte bei -70°C getropft. Der weisse Niederschlag wird noch 20 Minuten unter Stickstoff gerührt und auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wäscht man dreimal mit kaltem, trockenem Methylenchlorid und einmal mit Äthylenchlorid. Das Salz wird unter Stickstoff trockengesaugt.

(9) Umsetzung des 2.6-Diphenyl-diphenochinons 13 mit dem in (8) dargestellten Carbonium-hexachloroantimonat

500 mg (1,5 mMol) des in (6) dargestellten Diphenochinons 13 werden in 20 ml trockenem Methylenchlorid gelöst. Zu der roten Lösung wird unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluss 1 g (2,4 mMol) des in (8) gewonnenen Salzes gegeben. In der tiefblauen Lösung fällt nach Stehen im Eisbad das Hexachloroantimonat 12a aus. Es wird mit trockenem Acetonitril versetzt und absolutes Methanol tropfenweise

[+] Dr. Walisch, Saarbrücken

zugesetzt. Die Lösung verfärbt sich gelb. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels erhält man aus Methanol 390 mg des para-Chinolmethyläthers 11a (68 % Ausbeute). Die schwach gelblichen Kristalle schmelzen bei 128°.

(10) Umsetzung von 1-Oxo-2.6-diphenyl-4-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Methylmagnesiumjodid

700 mg (1,8 mMol) 2.6-Diphenyl-4-(4-methoxy-phenyl)-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) werden in 50 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit tropfenweise mit HBF_4-Ätherat versetzt. Das blaue Salz 12a fällt aus, man lässt 1/4 Stunde im Eisbad stehen, saugt dann ab und wäscht mit kaltem trockenem Äther nach. Das blaue Salz wird in trockenem Äther suspendiert. Dazu tropft man unter Eiskühlung eine ätherische Methylmagnesiumjodidlösung. Die blaue Farbe verschwindet, das gelbliche Reaktionsgemisch wird mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es wird mit Benzol extrahiert und die benzolische Phase mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels bleibt ein gelbes Öl, das aus Methanol in farblosen Kristallen kristallisiert, die bei 160-162° schmelzen. Das Phenol ist dünnschichtchromatographisch rein.

Ausbeute : 450 mg (70 % d.Th., bez. a.Chinoläther)

(11) Umsetzung von 1-Oxo-2.6-bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Methylmagnesiumjodid

500 mg (1,06 mMol) des blauen Salzes des Phenoxy-Kations 12b werden wie bei (10) beschrieben mit Methylmagnesiumjodid umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten erhält man ein gelbes Öl, das in Methanol angerieben kristallisiert. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 180-181°.

Ausbeute : 330 mg Phenol 9b (81 % d.Th.)

(12) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Methyl-magnesiumjodid

300 mg (0,7 mMol) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) werden, wie beschrieben, in das tiefblaue Salz des Phenoxy-Kations 12c überführt. Dieses wird, wie unter (10) gezeigt, mit Methyl-magnesiumjodid-Lösung umgesetzt. Das Phenol 9c kristallisiert aus Methanol: Farblose Kristalle, die bei 134° schmelzen.

Ausbeute : 120 mg (43 % d.Th., bez. a.Chinoläther 11c)

(13) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Phenyl-magnesiumbromid

400 mg (0,8 mMol) des Tetrafluoroborats 12c werden in trockenem Äther suspendiert und unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit tropfenweise mit einer ätherischen

Phenylmagnesiumbromid-Lösung versetzt. Da die Reaktion heftig verläuft, wird mit Eis gekühlt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie unter (10) beschrieben. Man erhält ein uneinheitliches Substanzgemisch, das an SiO_2 (Aktivitätsstufe I) mit Benzol chromatographiert wird. Es werden isoliert: Biphenyl (11%) und 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenol 9c vom Schmelzpunkt 136-138°, dazu etwa 5 % undefinierbare Schmieren. Ausbeute an Phenol 9c: 250 mg (76 % d.Th.)

(14) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit n-Butyl-Lithium

1 g (2 mMol) des tiefblauen Salzes 12c wird in einer Rührfritte in trockenem Äther suspendiert und unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluss tropfenweise mit einer frisch dargestellten Lösung von n-Butyl-Lithium in Pentan versetzt. Die Reaktionslösung wird klar gelb. Nach Absaugen und Neutralwaschen wird über Natriumsulfat getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende gelbe bis orange Öl zeigte im Dünnschichtchromatogramm (Benzol als Fliessmittel) Phenol 9c, n-Octan und in Spuren drei nicht getrennte Stoffe. Präparativ werden sie an SiO_2 mit Benzol als Fliessmittel getrennt. Da die Substanzen auf der Säule farblos sind, werden Fraktionen zu je 5 ml aufgefangen. Zuerst kann man geringe Mengen n-Octan isolieren: 50 mg = 22 % d.Th. Es wird durch ein Vergleichsdünn-

schichtchromatogramm mit reinen n-Octan sowie durch sein IR-und NMR-Spektrum nachgewiesen und identifiziert. Darauf folgen die drei untrennbaren Stoffe, zusammen etwa 20 mg, schliesslich erhält man das Phenol 9c. Ausbeute: 720 mg (89 % d.Th.), Schmelzpunkt: 136-138°. Die Reaktion wurde mit folgenden Lösungsmitteln und Ausbeuten an Phenol 9c nochmals durchgeführt:

Äther	93 %
n-Hexan	85 %
Äther/n-Hexan (1:1)	91 %

(15) Umsetzung des 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenoxyls mit n-Butyl-Lithium

1,2 g (2,9 mMol) Phenol 9c werden in 50 ml Äther gelöst und mit 50 ml alkalischer Kaliumcyanoferrat-III-Lösung zum blauen Phenoxyl oxydiert. Die ätherische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen. Der Äther wird abgedampft, wobei das Phenoxyl als amorpher blaugrüner Rückstand zurückbleibt. 1,2 g (2,9 mMol) des blaugrünen Phenoxyls 10c werden in einem trockenem Äther/n-Hexan-Gemisch (1:1) suspendiert. Unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit wird tropfenweise n-Butyl-Lithium-Lösung in Pentan zugegeben. Die Lösung entfärbt sich, wird abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt. Das Dünnschichtchromatogramm des gelben Öls zeigt die gleiche Zusammensetzung des Reak-

tionsgemisches an wie in dem zuvor beschriebenen Versuch (14). Man kann das Phenol 9c und das n-Octan nach Trennung an SiO_2 mit Benzol isolieren.

Ausbeute : 1,14 g Phenol 9c (95 % d.Th.), Schmp. 134-136°
40 mg n-Octan (11,7 % d.Th.)

Das n-Octan wird wie bei (14) nachgewiesen und identifiziert.

(16)a Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Hydrochinon

Aus 700 mg (1,6 mMol) Chinolmethyläther 11c wird das Tetrafluoroborat des Phenoxy-Kations 12c wie üblich hergestellt und in trockenem Acetonitril gelöst. Zu der blaugrünen Lösung werden langsam unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit 200 mg (1,8 mMol) Hydrochinon in trockenem Acetonitril gegeben. Die Lösung entfärbt sich und nimmt einen olivgrünen bis grüngelben Farbton an. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels wird das anfallende Öl an Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe 1) mit Benzol chromatographiert. Das daraus gewonnene Phenol 9c schmilzt bei 133-135°.

Ausbeute : 610 mg (94 % d.Th., bez. a.Chinoläther)

(16)b Umsetzung von 1-Oxo-2.6-bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Hydrochinon

Die unter (16)a beschriebene Reaktion wird mit 700 mg (1,7 mMol) Chinolmethyläther 11b analog durchgeführt. Man erhält 570 mg des Phenols 9b (88 % d.Th.) vom Schmp. 181°.

(17) Umsetzung von 1-Oxo-2.6-bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Lithiumaluminiumhydrid

200 mg (0,4 mMol) des blauen Tetrafluoroborats 12b werden in trockenem Äther suspendiert. Unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit wird eine ätherische Lösung von 75 mg Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml trockenem Äther hinzugetropft. Die blaue Suspension wird entfärbt. Man rührt eine Stunde bei Raumtemperatur und erwärmt kurz auf 35°. Dann wird das Reaktionsgemisch mit Wasser zersetzt und mit 2n Schwefelsäure angesäuert. Nach mehrmaligem Waschen der organischen Phase mit Wasser wird diese über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei ein gelbliches Öl hinterbleibt, das mit Äthanol angerieben kristallisiert. Die farblosen Kristalle schmelzen nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 180°.

Ausbeute : 160 mg Phenol 9b (70 % d.Th.)

(18) Reaktion von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Cycloheptatrien

1 g (2 mMol) des Tetrafluoroborats 12c wird in trockenem Äther suspendiert. Dazu tropft man unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit 2 ml 91 %-iges Tropyliden. Das braunrote Reaktionsgemisch wird noch eine Stunde gerührt, dann wird der helle Niederschlag des ausgefallenen, und durch sein NMR-Spektrum nachgewiesene, Tropylium-tetrafluoroborats abgesaugt und mit trockenem Äther mehrmals nachgewaschen. Das Filtrat wird eingedampft, das braune Öl in Benzol aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die über Natriumsulfat getrocknete gelbe Lösung ergibt dünnschichtchromatographisch reines Phenol 9c. Aus Methanol umkristallisiert schmilzt es bei 135°.

Ausbeute : 600 mg Phenol 9c (73 % d.Th.)
260 mg Tropyliumtetrafluoroborat (75 % d.Th.)

(19) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit 2-Methyl-2-methoxy-1.3-dioxolan

100 mg (0,2 mMol) des Tetrafluoroborats 12c werden in trockenem Äther suspendiert. Unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit wird langsam in trockenem Äther gelöstes 2-Methyl-2-methoxy-1.3-dioxolan hinzugetropft. Die Suspension entfärbt sich. Man saugt von dem ausgefallenem

hellen Niederschlag ab. Das Filtrat wird neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel dampft man ab und reibt das Öl mit Methanol an. Die schwach gelblichen Kristalle schmelzen nach Umkristallisieren aus Methanol bei 174-176°.

Ausbeute : 75 mg p-Chinolmethyläther 11c (84 % d.Th.)
20 mg 2-Methyl-dioxoleniumsalz, Schmp. 163-165°, (57 % d.Th.)[22)]

(20) Umsetzung von 1-Oxo-2.6-bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit 2-Methyl-2-methoxy-1.3-dioxolan

500 mg (1,06 mMol) Tetrafluoroborat 12b werden wie unter (19) beschrieben mit 2-Methyl-2-methoxy-1.3-dioxolan umgesetzt. Man erhält das 2-Methyl-dioxoleniumsalz, das bei 162-165° schmilzt und den p-Chinolmethyläther 11b vom Schmp. 153°.

Ausbeute : 340 mg Chinoläther 11b (78 % d.Th.)
80 mg 2-Methyldioxoleniumsalz, Schmp. 162-165°, (43,5 % d.Th.)

(21) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit 1.3-Dioxolan

2 g (4 mMol) des Salzes 12c werden in trockenem Äther suspendiert und unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtig-

keit in einer Rührfritte mit einem Überschuss an 1.3-Dioxolan versetzt. Die blaue Farbe der Suspension wird rotbraun. Von dem ausfallendem Dioxoleniumsalz wird abgesaugt und mit trockenem Äther mehrmals nachgewaschen. Das Filtrat wird eingeengt und nach Zugabe von Benzol neutral gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt und das orangefarbene Öl mit Methanol verrieben. Man erhält das dünnschichtchromatographisch reine Phenol 9c, das bei 136-138° schmilzt.

Ausbeute : 1,24 g Phenol 9c (76 % d.Th.)
270 mg Dioxoleniumsalz (42,5 % d.Th.)
Schmp. 92-96° 22)

(22) Reaktion des 1-Oxo-2.6-bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborats mit 2n Kalilauge

Suspendiert man das Salz 12b in trockenem Benzol und lässt 2n Kalilauge hinzutropfen, so tritt unter starkem Rühren nach etwa 10 - 15 Min. eine Entfärbung der Suspension ein. Aufarbeiten der gelblichen Lösung ergibt ein uneinheitliches Produkt, das sich zwischen 270-290° zersetzt. Das IR-Spektrum zeigt weder OH- noch Carbonyl-Schwingungen.

(23) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit 15 %-iger Kalilauge

Rührt man eine Suspension von 500 mg (1 mMol) des Salzes 12c

in 30 ml trockenem Äther zwei Tage lang mit 30 ml 15 %-iger Kalilauge, so erhält man wie unter (22) ein uneinheitliches, amorphes, dunkelrotes Produkt, dessen IR-Spektrum weder Hydroxyl-noch Carbonylbanden zeigt. Lässt man eine Probe des Salzes an der Luft liegen, bis es zersetzt ist, und untersucht dies dann dünnschichtchromatographisch, dann erhält man das gleiche Dünnschichtchromatogramm wie mit dem obigen Produkt. Es zeigen sich mehrere Flecken, die zum Teil auch in verschiedenen Lösungsmitteln nicht getrennt werden konnten.

(24) Reaktion des 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborats mit Natriummethylat/Methanol

1 g (2 mMol) des Tetrafluoroborats 12c wird in trockenem Äther suspendiert und unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit mit 10 %-iger Natriummethylatlösung versetzt. Die blaue Suspension wird gelbgrün. Man wäscht mit Wasser neutral und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein orangefarbenes Öl, das mit i-Propanol angerieben kristallisiert. Aus Methanol umkristallisiert schmelzen die farblosen Kristalle bei 174°.

Ausbeute : 700 mg (79 % d.Th.)
Molekulargewicht : 442 (massenspektroskopisch bestimmt)

(25) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1)[+)]

2,5 g (6,05 mMol) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenol löst man in einem Gemisch von 110 ml Benzol und 100 ml Methanol. Nach Zugabe von 3,5 g aktivem Bleidioxyd (oder dieselbe Menge an aktivem Mangandioxyd) und Zutropfen von 1,2 ml 70 %-iger Perchlorsäure zu der dunkelblauen Lösung wird diese gelb. Man filtriert und wäscht mit Wasser neutral. Die benzolische Phase trocknet man über Natriumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein gelber kristalliner Rückstand. Dieser wird zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 174-176°.

Ausbeute : 2,3 g (86 % d.Th.)

Bei Verwendung von aktivem Mangandioxyd erhält man eine 98 %-ige Ausbeute.

Analyse : $C_{28}H_{26}O_5$ (442,5)

Einwaage	: 3,887 mg	10,771 mg CO_2	2,075 mg H_2O
Berechnet	: 76,00 % C	5,92 % H	
Gefunden	: 75,64 % C	5,96 % H	

(26) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Natriumäthylat

1 g (2 mMol) des Salzes 12c wird in trockenem Äther sus-

[+)] abgeänderte Vorschrift nach W.Umbach[6)]

pendiert und unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluss tropfenweise mit 10 %-iger Natriumäthylatlösung versetzt. Die blaue Suspension entfärbt sich und nimmt einen orangefarbenen Farbton an. Nach dem Absaugen wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, das gelbe Öl mit Methanol angerieben. Die gelben Kristalle schmelzen nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 138-139°. Ausbeute : 700 mg (77 % d.Th.)

Analyse : $C_{29}H_{28}O_5$ (456,5)

Einwaage : 4,139 mg 11,611 mg CO_2 2,290 mg H_2O

Berechnet : 76,29 % C 6,19 % H

Gefunden : 76,56 % C 6,19 % H

Molekulargewicht : 456 (massenspektroskopisch bestimmt)

(27) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-4-äthoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1)

2 g (4,8 mMol) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenol werden in 50 ml Benzol und 50 ml Äthanol gelöst. Man gibt etwa 3,5 g aktives Mangandioxyd hinzu. Die blaugrüne Lösung des Phenoxyls wird tropfenweise mit 1 ml 70 %-iger Perchlorsäure versetzt und nach zehn Minuten Rühren abfiltriert. Die klare gelbe Lösung wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum das Lösungsmittel entfernt. Mit Methanol angerieben kristallisiert der p-Chinoläthyläther in Form gelblicher Kristalle mit einem Schmp. von 137-139°. Ausbeute : 1 g (45 % d.Th.)

Molekulargewicht : 456 (massenspektroskopisch bestimmt)

(28) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Allylalkohol

1 g (2 mMol) des Tetrafluoroborats 12c wird in trockenem Benzol suspendiert und unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit tropfenweise mit Allylalkohol versetzt. Die Suspension verfärbt sich rotbraun. Sie wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Bei diesen Vorgängen wird das Reaktionsgemisch stets vor direkter Lichteinstrahlung geschützt. Das braunrote Öl erstarrt nach zweistündigem Stehen im Kühlschrank. Unter erheblichem Substanzverlust kann man den p-Chinolallyläther aus einem Gemisch von Methanol/Petroläther (60-90°) umkristallisieren, bei zu langem Erhitzen zersetzt sich der Chinoläther. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 157-160°. Das Molekulargewicht wurde massenspektroskopisch mit 468 bestimmt. Ausbeute : 300 mg (32 % d.Th.)

Analyse	: $C_{30}H_{28}O_5$	(468,5)	
Einwaage	: 4,280 mg	11,988 mg CO_2	2,320 mg H_2O
Berechnet	: 76,90 % C	6,02 % H	
Gefunden	: 76,46 % C	6,06 % H	

(29) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-4-allyloxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1)

1 g (2,4 mMol) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenol 9c wird in 50 ml Benzol und 50 ml Allylalkohol gelöst. Man gibt aktives Mangandioxyd hinzu. Mit 0,6 ml 70 %-iger Perchlorsäure wird die blaugrüne Phenoxyllösung disproportioniert. Das Reaktionsgemisch ist braunrot gefärbt. Es wird vom Mangandioxyd abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Man trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum bei einer Badtemperatur von 20 bis 25°C. Die Reaktion wird unter Lichtausschluss durchgeführt. Es resultiert ein braunrotes Öl, das nach zweistündigem Stehen im Kühlschrank erstarrt. Nach Verreiben mit Methanol/Petroläther (60-90°) und kurzem Erhitzen erhält man unter grossem Substanzverlust farblose Kristalle, die bei 158-161° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem in (28) dargestellten Chinolallyläther liegt bei 158-160°.

Ausbeute : 600 mg (53 % d.Th.)

(30) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-2-acetoxy-cyclohexadien-(3.5)-on-(1)

1 g (2,4 mMol) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenol wird in 15 ml Eisessig gelöst und mit 1,6 g Bleitetraacetat versetzt. Die Lösung wird unter Lichtausschluss bei 50-60° gerührt, bis die blaugrüne Farbe verschwunden ist. Dann gibt man 20 ml Benzol und 50 ml Wasser hinzu und rührt noch eine

Stunde bei Raumtemperatur. Das Bleidioxyd wird abfiltriert und die Lösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das anfallende Öl ist rotbraun. Man gibt etwas Äthanol hinzu und rührt kräftig. Nach drei Stunden beginnt die Substanz zu kristallisieren. Nach einer weiteren Stunde erhält man gelbliche Kristalle. Sie werden aus Methanol umkristallisiert; das gelbe Chinolacetat schmilzt bei 116-119°. Ausbeute : 620 mg (55 % d.Th.)

Analyse	: $C_{29}H_{26}O_6$	(470,5)	
Einwaage	: 2,509 mg	6,864 mg CO_2	1,250 mg H_2O
Berechnet	: 74,03 % C	5,57 % H	
Gefunden	: 74,69 % C	5,57 % H	

(31) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Natriumacetat

1 g (2 mMol) des Tetrafluoroborats 12c wird in einem trockenem Äther/Acetonitril-Gemisch gelöst und mit wasserfreiem Natriumacetat versetzt. Die Reaktion wird unter Stickstoff, Ausschluss von Licht und Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Die Zeitdauer bis zur Entfärbung der Lösung schwankt zwischen 15 Min. und zwei Stunden. Der Grund hierfür ist unbekannt. Nach Entfärbung der Lösung wird mit Wasser gewaschen und ebenso wie bei (30) aufgearbeitet. Das gelbe, kristalline ortho-Acetat schmilzt nach Umkristallisieren aus Methanol bei 117-120°. Ausbeute : 410 mg (43,5 % d.Th.)

(32) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Kaliumcyanid

1 g (2 mMol) Tetrafluoroborat 12c wird in trockenem Acetonitril gelöst; zu der blaugrünen Lösung gibt man wasserfreies Kaliumcyanid. Man lässt Stickstoff durch die Lösung perlen, um Luftfeuchtigkeit auszuschliessen. Erst nach zweiunddreissig Stunden tritt plötzlich eine Farbänderung der blaugrünen Lösung ein. Das Reaktionsgemisch wird klar gelb. Der durchgeleitete Stickstoff wurde in Kalilauge aufgefangen. In dieser Lösung wurde Cyanid nachgewiesen, das durch Disproportionierung von eventuell gebildetem Dicyan entstanden sein kann. Nach Neutralwaschen und Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das anfallende gelbe Öl wird mit Methanol angerieben kristallin. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 137-138° und zeigen dieselben Spektren wie das Phenol 9c.

Ausbeute : 740 mg (90 % d.Th.)

(33) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-chlorid mit Silbercyanid

1 g (2,2 mMol) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) wird in einer Rührfritte in trockenem Benzol gelöst. In diese Lösung wird Chlorwasserstoff eingeleitet. Der ausfallende tiefblaue Niederschlag wird abgesaugt und in einem Gemisch aus trockenem

Äther/Benzol/Acetonitril (1:1:1) gelöst. Die tiefdunkelgrüne Lösung wird mit festem Silbercyanid versetzt und unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit gerührt. Nach etwa einer viertel Stunde verfärbt sich die Reaktionslösung orange, der Niederschlag nimmt einen violetten Farbton an; dies deutet auf die Lichtreaktion von ausgefallenem Silberchlorid. Nach einstündigem Rühren wird die Lösung abfiltriert und das Lösungsmittel vorsichtig im Vakuum entfernt. Von dem orangefarbenen Öl wird ein IR-Spektrum aufgenommen, in dem sich eine Nitrilbande zeigt.

Ausbeute : 600 mg

(34) Umsetzung des instabilen Cyanochinols mit Methanol

1 g (2,2 mMol) p-Chinolmethyläther 11c wird wie beschrieben in das p-Cyanochinol in Form des orangefarbenen Öls überführt. Dann gibt man langsam unter Ausschluss von Feuchtigkeit tropfenweise absolutes Methanol hinzu. Die Reaktionslösung wird gelb und der p-Chinoläther 11c kristallisiert aus. Die Kristalle schmelzen nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 175°.

Ausbeute : 750 mg (75 % d.Th., bez. a. 11c)

(35) 2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-(4-chlor-phenyl)-phenol

500 mg (1,2 mMol) 2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) werden in trockenem Benzol gelöst. In einer Rührfritte lässt man durch die Lö-

sung Chlorwasserstoffgas durchperlen. Nach kurzer Zeit wird die Reaktionslösung grüngelb. Nach Absaugen, Waschen und Trocknen über Natriumsulfat entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Das gelbe Öl kristallisiert aus Äthanol in Form farbloser Kristalle, die bei 107-108° schmelzen.
Ausbeute : 350 mg (70 % d.Th.)
Das Molekulargewicht, massenspektroskopisch: 416

Analyse	: $C_{26}H_{21}O_3Cl$	(416,4)	
Einwaage	: 4,135 mg	11,405 mg CO_2	1,885 mg H_2O
Berechnet	: 74,90 % C	5,04 % H	
Gefunden	: 75,27 % C	5,1 % H	

(36) 2.6-Diphenyl-4-(4-methoxy-phenyl)-3-cyano-phenol
100 mg (0,26 mMol) 2.6-Diphenyl-4-(4-methoxy-phenyl)-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) werden in 50 ml Methanol gelöst. Nach Zugabe von 1 g Kaliumcyanid wird eine Stunde am Rückfluss gekocht. Die fluoreszierende Lösung wird mit Eisessig angesäuert und auf das halbe Volumen eingeengt. Danach wird mit Wasser verdünnt, wobei die farblose Cyanoverbindung ausfällt. Man extrahiert mit Benzol, wäscht mehrmals mit Wasser und trocknet die benzolische Lösung über Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein gelblicher kristalliner Rückstand. Das Rohprodukt wird in siedendem Äthanol gelöst, dazu gibt man tropfenweise Wasser, bis die Cyanoverbindung ausfällt. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 170-172°. Ausbeute : 100 mg (97 % d.Th.)

Analyse : $C_{26}H_{19}O_2N$ (377,4)

Einwaage : 3,011 mg 9,025 mg CO_2 1,340 mg H_2O
Berechnet : 82,74 % C 5,07 % H
Gefunden : 82,04 % C 4,97 % H

(37) 2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-3-cyano-phenol

500 mg (1,2 mMol) 2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) werden in 50 ml Methanol gelöst und nach Hinzufügen von 1 g Kaliumcyanid eine Stunde refluxiert. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (36) beschrieben. Das anfallende gelbbraune Öl kristallisiert beim Anreiben mit Petroläther (60-80°).
Die farblosen Kristalle schmelzen bei 131-133°.
Ausbeute : 480 mg (92 % d.Th.)

Analyse : $C_{27}H_{21}O_3N$ (407,4)

Einwaage : 4,107 mg 11,843 mg CO_2 1,885 mg H_2O
Berechnet : 79,59 % C 5,20 % H
Gefunden : 79,72 % C 5,12 % H

(38) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-3-cyano-phenol

500 mg (1,1 mMol) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-4-methoxy-cyclohexadien-(2.5)-on-(1) werden in 50 ml Methanol gelöst. Man gibt 1 g Kaliumcyanid hinzu und erhitzt eine Stunde am Rückfluss. Das Reaktionsgemisch wird wie unter (36) aufgearbeitet. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 175-177°. Ausbeute : 400 mg (83 % d.Th.)

Analyse	: $C_{28}H_{23}O_4N$	(437,4)	
Einwaage	: 4,308 mg	12,092 mg CO_2	2,200 mg H_2O
Berechnet	: 76,87 % C	5,30 % H	3,20 % N
Gefunden	: 76,57 % C	5,24 % H	3,38 % N

(39) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit dem Natriumsalz des Di-n-butylphosphits

1 g (2 mMol) Tetrafluoroborat 12c wird in trockenem Acetonitril gelöst und unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit langsam mit einer Lösung aus 650 mg (3 mMol) Natrium-di-n-butylphosphit in 30 ml trockenem n-Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch entfärbt sich in wenigen Minuten und wird in einer Rührfritte noch zwei Stunden gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird die Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel entfernt man im Vakuum und verreibt das gelbe Öl mit Methanol. Das anfallende Phenol 9c wird aus Äthanol umkristallisiert und schmilzt bei 138°. Ausbeute : 670 mg (80 % d.Th.)

(40) Umsetzung von 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Triäthylphosphit

2 g (4 mMol) Tetrafluoroborat 12c werden in einem trockenem Äther/Acetonitril-Gemisch (1:1) gelöst. Dazu wird langsam unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit

frisch destilliertes Triäthylphosphit gegeben. Nach etwa fünf Minuten tritt eine Aufhellung der Reaktionslösung ein. Man saugt ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Das orangefarbene bis hellbraune Öl riecht sehr stark nach Phosphorigsäurediäthylester. Das Dünnschichtchromatogramm (Benzol/Essigester = 4/1 als Fliessmittel) zeigt neben 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenol, Phosphorigsäurediäthyl- und Phosphorigsäuretriäthylester noch etwa vier unscharf voneinander abgetrennte Substanzen. Zersetzt man Triäthylphosphit im Sauren so treten die gleichen Substanzen im Dünnschichtchromatogramm auf, mit Ausnahme des Phenols 9c, wie bei der durchgeführten Reaktion. Das Phenol 9c wird chromatographisch an SiO_2 mit Benzol/Essigester = 4/1 isoliert.

Ausbeute : 1320 mg (80 % d.Th.)

(41) Reaktion des 1-Oxo-2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-2.5-cyclohexadienylium-tetrafluoroborat mit Triphenylphosphin

1 g (2 mMol) Tetrafluoroborat 12c wird in trockenem Äther suspendiert. Unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit werden 600 mg (2,3 mMol) Triphenylphosphin zugegeben. Der blaue Niederschlag des Salzes 12c wird farblos. Durch Zugabe von 5 ml trockenem Acetonitril löst er sich. Die Reaktionslösung wird mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Waschphase zeigt einen p_H-Wert von 3. Nach Entfernen des Lösungsmittels er-

geben sich in dem Dünnschichtchromatogramm drei Substanzen: 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenol, Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxyd. An SiO_2 mit Benzol/Essigester = 4/1 werden die Substanzen getrennt.

Ausbeuten : 580 mg Phenol 9c (70 % d.Th.)
350 mg Triphenylphosphinoxyd (63 % d.Th.)
60 mg Triphenylphosphin (79 % des zugefügten Überschusses)

(42) Spaltung des 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-triphenylphosphiniumsalzes mit Natriumborhydrid

1 g (2 mMol) Tetrafluoroborat 12c wird in einem trockenem Acetonitril/Äther-Gemisch (1:1) gelöst und mit 550 mg (2,1 mMol) Triphenylphosphin versetzt. Nach dem Farbumschlag des Reaktionsgemisches wird 1 g Natriumborhydrid zugesetzt. Die gelbe Lösung wird noch 1/4 Stunde unter Stickstoff gerührt, dann abfiltriert und gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das anfallende gelbe Öl an SiO_2 mit Hexan/Benzol = 2/1 chromatographiert. Das Phosphin-boran fällt in Form farbloser Kristalle an, die bei 182-184° schmelzen. Danach wird die Säule mit Benzol/Essigester = 4/1 eluiert und das Phenol 9c isoliert.

Ausbeute : 700 mg Phenol 9c (85 % d.Th.)
350 mg Triphenylphosphin-boran (64 % d.Th.)

Das Molekulargewicht des Triphenylphosphin-borans wurde massenspektroskopisch zu 275 bestimmt.

(43) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenyl-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborat

1 g (2 mMol) Tetrafluoroborat 12c wird in trockenem Äther suspendiert und unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit mit 530 mg (2 mMol) Triphenylphosphin versetzt. Die blaue Suspension entfärbt sich und der farblose Niederschlag des Phosphoniumsalzes fällt aus. Man filtriert ab und wäscht mehrmals mit trockenem Äther nach. Das Salz zersetzt sich in einem Bereich von 120-150°. Im Massenspektrum liegt der Hauptpeak bei der Masse 411. Es ist nicht zu erwarten, dass das ganze Molekül mit der Masse 673 angezeigt wird, daher findet man für das abgespaltene Triphenylphosphinfragment ein Signal bei der Masse 262 und für den Phenoxyrest einen peak bei der Masse 411.

Ausbeute : 1 g (66 % d.Th.)

(44) Spaltung von 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenyl-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborat mit Acetanhydrid

1,7 g (3,4 mMol) Tetrafluoroborat 12c werden in trockenem Äther suspendiert und mit 900 mg (3,4 mMol) Triphenylphosphin unter Feuchtigkeitsausschluss versetzt. Das anfallende Phosphoniumsalz wird mit 20 ml Acetanhydrid und 1 g Natriumacetat versetzt. Die Reaktionslösung wird zwei Stunden auf 60-80° erwärmt. Danach gibt man Wasser hinzu und extrahiert mit Benzol. Das Benzol wird im Vakuum entfernt

und der Rückstand in Äthanol aufgenommen. Man rührt noch 1/2 Stunde und filtriert die farblosen Kristalle des Acetats ab, die bei 144-145° schmelzen. In dem äthanolischen Filtrat befindet sich das Triphenylphosphinoxyd, das nach Chromatographie an SiO_2 mit Benzol/Essigester = 4/1 gewonnen wird.

Ausbeute : 1,1 g Phenolacetat 29 (71,5 % d.Th.)
600 mg Triphenylphosphinoxyd (63,5 % d.Th.)

Analyse+) : $C_{29}H_{26}O_5$ (454,5)

Einwaage : 338
Berechnet : 76,63 % C 5,77 % H
Gefunden : 76,65 % C 5,78 % H

(45) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenolacetat

200 mg (0,48 mMol) 2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenol werden in 10 ml Acetanhydrid und 1 g Natriumacetat gelöst und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 20 ml Benzol und 50 ml Wasser. Die benzolische Phase wird neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein gelbliches Öl, das mit Methanol angerieben kristallisiert. Aus Äthanol umkristallisiert, schmelzen die farblosen Kristalle bei 144°. Ausbeute : 200 mg (91 % d.Th.)

+) Dr. Klammberg, Institut für organ. Chemie, Univ. Marburg

Analyse[+] : $C_{29}H_{26}O_5$ (454,5)

Einwaage : 342,0

Berechnet : 76,63 % C 5,77 % H

Gefunden : 76,28 % C 5,88 % H

(46) Spaltung von 2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-phenyl-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborat mit Natriumborhydrid

1 g (2,1 mMol) Tetrafluoroborat 12b wird in trockenem Äther suspendiert und mit 550 mg (2,1 mMol) Triphenylphosphin versetzt. Der Phosphoniumsalzniederschlag wird in trockenem Acetonitril gelöst und 1 g Natriumborhydrid wird hinzugegeben. Nach 1/2 Stunde kräftigen Rührens wird abgesaugt und die Lösung gewaschen. Über Natriumsulfat wird getrocknet und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das gelbe Öl wird an SiO_2 mit Hexan/Benzol = 2/1 chromatographiert. Das Triphenylphosphin-boran fällt in Form farbloser Kristalle an, die bei 183-185° schmelzen. Danach wird die Säule mit Benzol/Essigester = 4/1 eluiert, um das Phenol 9b zu isolieren.

Ausbeute : 670 mg Phenol 9b (84 % d.Th.)
500 mg Triphenylphosphin-boran (86,5 % d.Th.)

[+] Dr. Klammberg, Institut für organ. Chemie, Univ. Marburg

(47) Spaltung des 2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-phenyl-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborats mit Acetanhydrid

1 g (2,1 mMol) Tetrafluoroborat 12b wird in trockenem Äther suspendiert und mit 550 mg (2,1 mMol) Triphenylphosphin versetzt. Das ausfallende Phosphoniumsalz wird in trockenem Acetonitril gelöst und 1 g Natriumacetat mit 10 ml Acetanhydrid hinzugegeben. Das Gemisch wird zwei Stunden bei 70-90° belassen. Danach wird abfiltriert und Wasser hinzugegeben. Mit Benzol wird die Reaktionslösung extrahiert. Nach Waschen und Trocknen über Natriumsulfat wird das Benzol entfernt und der anfallende Rückstand in Äthanol aufgenommen. Das Gemisch wird 1/2 Stunde gerührt, abfiltriert und die farblosen Kristalle in Äthanol umkristallisiert. Sie schmelzen bei 120-122°. Das äthanolische Filtrat wird eingedampft und das anfallende Triphenylphosphinoxyd über SiO_2 mit Benzol/Essigester = 4/1 gereinigt. Ausbeute : 700 mg Phenolacetat 31 (78,5 % d.Th.)

Analyse+) : $C_{28}H_{24}O_4$ (424,4)

Einwaage : 335,9

Berechnet : 79,22 % C 5,7 % H

Gefunden : 79,18 % C 5,59 % H

410 mg Triphenylphosphinoxyd (71 % d.Th.)

+) Dr. Klammberg, Institut für organ. Chemie, Univ. Marburg

(48) 2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-phenolacetat

500 mg (1,3 mMol) 2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-phenol werden in 50 ml Acetanhydrid und 1 g Natriumacetat gelöst und zwei Stunden unter Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen versetzt man mit 50 ml Benzol und 50 ml Wasser. Die benzolische Phase wird neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein gelbes Öl, das beim Anreiben mit Äthanol erstarrt. Wird der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert, schmelzen die Kristalle bei 120-122°. Ausbeute : 400 mg (73 % d.Th.)

(49) Spaltung des 2.6-Bis-(4-methoxy-phenyl)-4-phenyl-phenyl-phosphonium-tetrafluoroborats mit Wasser

1 g (2,1 mMol) Tetrafluoroborat 12b wird in trockenem Äther unter Stickstoff und Ausschluss von Feuchtigkeit suspendiert und mit 550 mg (2,1 mMol) Triphenylphosphin versetzt. Das ausfallende Phosphoniumsalz wird in trockenem Acetonitril gelöst. Man fügt 50 ml Wasser und 5 ml Methanol hinzu und rührt 1/2 Stunde. Mit Benzol wird extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Benzol im Vakuum entfernt ist, wird das gelbliche Öl an SiO_2 mit Benzol/Essigester = 4/1 chromatographiert. Nach Isolierung des Phenols 9b eluiert man mit Essigester, um das Triphenylphosphinoxyd zu gewinnen.

Ausbeute : 690 mg Phenol 9b (86 % d.Th.)
460 mg Triphenylphosphinoxyd (79 % d.Th.)

LITERATURVERZEICHNIS

1) K.Dimroth,F.Kalk u. G.Neubauer, Chem.Ber. 90,2058 (1957)

2) E.J.Land,G.Porter u. E.Strachan, Trans.Faraday Soc. 57,1885 (1961)

3) K.Worschech, Dissertation, Marburg 1960

4) K.H.Müller, Dissertation, Marburg 1963

5) K.Dimroth,A.Bernd, Angew.Chem. 76,434 (1964) Angew.Chem. internat.Edit. 3,385 (1964)

6) W.Umbach, Dissertation, Marburg 1962

7) K.Dimroth,W.Umbach,H.Thomas, Chem.Ber. 100,132 (1967)

8) K.Dimroth,G.Bräuninger,G.Neubauer, Chem.Ber. 90,1634 (1957)
K.Dimroth,G.Neubauer,H.Möllenkamp,G.Osterloo, ebenda 90,1668 (1957); K.Dimroth, Angew.Chem. 72,331 (1960); K.Dimroth,K.H.Wolf, Newer Methods of Preparative Organic Chemistry 3,357, Academic Press Inc.,N.Y.1964

9) K.Schlömer, Dissertation, Marburg 1959

10) P.Borner, Dissertation, Marburg 1955

11) K.Wunderlich, Dissertation, Marburg 1957

12) R.D.Youssefyeh,Y.Mazur, Chem. and Ind. 1963,609

13) F.Kunert, Dissertation, Marburg 1956

14) K.Dimroth,F.Steuber, Chem.Ber. 99,258 (1966)

15) K.Dimroth,K.J.Kraft, Chem.Ber. 99,264 (1966)

16) K.Dimroth,F.Steuber, unveröffentlicht

17) K.J.Kraft, Dissertation, Marburg 1962

18) R.K.Norris,S.Sternhell, Chem.Com. 1965,608

19) H.Volz,M.J.Volz de Lecea Tetrah.Lett.Nr. 39,4675 (1966)

20) H.J.Dauben, J.Amer.Chem.Soc. 79,4557 (1957)

21) H.Meerwein, Liebigs Ann.Chem. 635,1 (1960)

22) H.Meerwein, Liebigs Ann.Chem. 632,38 (1960)

23) J.Derkosch,W.Kaltenegger, Mh.Chem. 88,778 (1957)

24) F.Wessely,F.Sinwell, Mh.Chem. 81,1058 (1950)

25) K.Dimroth,H.Perst,K.Schlömer,K.Worschech,K.H.Müller, Chem.Ber. 100,629 (1967)

26) vgl. dazu E.C.Horswill,K.U.Ingold, Canad.J.Chem. 44,269 (1966)

27) J.Derkosch,W.Kaltenegger, Mh.Chem. 90,877 (1959)

28) H.Perst, Dissertation, Marburg 1965

29) A.Schultz, Dissertation, Marburg 1968

30) K.Fries,G.Oehmke, Liebigs Ann.Chem. 462,1 (1928)

31) E.Müller,K.Ley,W.Kiedaisch, Chem.Ber. 87,1605 (1954)

32) vgl. dazu K.H.Blöcher, Dissertation, Marburg 1961

33) A.Siegel,P.Stockhammer,F.Wessely, Mh.Chem. 88,229 (1957)

34) G.M.Kosolapoff, J.Amer.Chem.Soc. 67,1181 (1945)

35) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie,Bd.12/2,S.35

36) B.Miller, J.org.Chem. 26,4781 (1961)
ibid. 28,345 (1963)
Tetrah.Lett. Nr. 47,3527 (1964)

37) R.F.Hudson, Strukture and Mechanism in organo-phosphorus-chemistry, Academic Press,N.Y.1965, S.124,143

38) R.Ramirez, J.Amer.Chem.Soc. 78,5614 (1956)
ibid. 81,587 (1959)

39) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd.12/2 S.79

40) T.Reetz, J.Amer.Chem.Soc. 82,5039 (1960)

41) R.A.Baldwin, J.org.Chem. 26,3549 (1961)

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. K. Dimroth,

unter dessen Anleitung die vorliegende Arbeit entstand, danke ich sehr herzlich für seine wertvollen Ratschläge und die stets grosszügige Förderung und Unterstützung.

Lebenslauf

Am 21. 4. 1940 wurde ich als erster Sohn des damaligen Stabsfeldwebels Oskar Thomas und seiner Ehefrau Mia, geb. Geldmacher, in Kassel geboren. Vom Herbst 1946 bis Ostern 1950 besuchte ich die Volksschule in Kassel, bis zum Abitur im Frühjahr 1960 war ich Schüler der Albert Schweitzer Schule in Kassel. Im Mai 1960 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Philipps-Universität Marburg, bestand dort im Februar 1963 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Oktober 1965 die Diplomchemiker-Hauptprüfung. Die Diplomarbeit fertigte ich vom November 1965 bis zum Juli 1966 im Institut für organische Chemie an der Philipps-Universität Marburg an unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Dimroth. Unter seiner Leitung entstand ebenfalls die vorliegende Arbeit in der Zeit vom September 1966 bis Juli 1968.
Ab 1. März 1966 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft am Chemischen Institut der Philipps-Universität in Marburg tätig, seit dem 1. Januar 1967 bin ich Verwalter einer Assistentenstelle.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:
Balli, Brehler, Dimroth, Kamke, Kirmse, Kuhn, Mahr, Musso, Pfeil, Schmid, Schmidbaur, Schmidt, Schultheiss, Walcher, Werner, Witt, Winkler.